

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio de un método de producción de uranio-232

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Matilde Roperó González

DIRECTOR:

Germán Domínguez Rodríguez

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

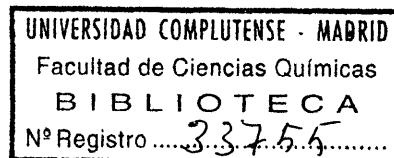


T1

66.0

20P

ESTUDIO DE UN METODO DE PRODUCCION DE URANIO-232



MEMORIA

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

MATILDE ROPERO GONZALEZ

b1662404x
i37457032

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, ENERO 1978

El trabajo expuesto en la presente Memoria ha sido realizado en su totalidad en la Junta de Energía Nuclear, por lo que agradezco a su Presidente Excmo. Sr. D. Jesús Olivares Baqué y a su Director Ilmo. Sr. D. Francisco Pascual Martínez las facilidades concedidas para su realización.

Parte de la labor aquí expuesta se realizó al amparo de una beca del Instituto de Estudios Nucleares, Organismo al que expreso también mi -agradecimiento.

Mi más profunda gratitud al Dr. D. Germán Domínguez Rodríguez, sin cuya extraordinaria labor de dirección, ayuda y estímulo, no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Deseo expresar mi reconocimiento al Profesor Dr. D. Luís Gutiérrez Jodra, por la revisión, orientación y presentación del trabajo.

Igualmente, testimonio mi gratitud a todas aquellas personas que me han prestado su colaboración de una u otra forma. Algunas quedan citadas en el lugar oportuno de esta Memoria y, porque su elevado número hace imposible que la relación sea completa, su omisión no significa que las haya olvidado.

A MIS PADRES

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION.....	I
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. EL URANIO-232.....	1
1.1.1. Producción de uranio-232 por irradiación de mezclas de torio-230/torio-232.....	5
1.2. SEPARACION Y PROPIEDADES DEL TORIO Y DEL PROTACTINIO Y PROBLEMAS DE LAS REACCIONES EN SISTEMAS HETEROGENEOS.....	9
1.2.1. Métodos de separación de torio y protactinio.....	9
1.2.2. Solubilización del óxido de torio...	11
1.2.3. Formación del tetrafluoruro de torio	18
1.2.4. Comportamiento del protactinio en medio FH y en estado sólido.....	20
1.2.5. Reacciones químicas en sistemas heterogéneos.....	22
1.2.5.1. Efectos de la irradiación con neutrones.....	24
2. CALCULO DE LAS CONDICIONES DE PRODUCCION DE URANIO-232.....	26
2.1. UTILIZACION DEL PROGRAMA EFIGIE.....	26
2.2. RESULTADOS.....	27

3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1. MATERIALES UTILIZADOS.....	32
3.1.1. Reactivos, productos y equipos.....	32
3.1.2. Preparación del trazador de protactinio-233.....	35
3.1.2.1. Análisis y pureza del protactinio-233.....	36
3.1.3. Preparación y purificación del óxido de torio.....	36
3.2. CONVERSION DEL OXIDO DE TORIO EN TETRAFLUORURO.....	37
3.2.1. Métodos analíticos.....	37
3.2.2. Resultados de la conversión.....	44
3.3. LIXIVIACION DE PROTACTINIO-233 A PARTIR DE OXIDO DE TORIO IRRADIADO CON NEUTRONES.....	50
3.3.1. Preparación de matrices de óxido de torio/protactinio-233.....	51
3.3.2. Relación entre las reacciones de lixiviación y transformación.....	52
3.3.3. Estudio previo de la lixiviación.....	55
3.3.4. Estudio detallado de la lixiviación..	57
4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	64
4.1. POSIBILIDADES TEORICAS DE PRODUCCION DE PROTACTINIO-231 Y DE URANIO-232.....	64
4.1.1. Optimación del proceso.....	68
4.2. REACCION DEL OXIDO DE TORIO Y LIXIVIACION DE PROTACTINIO CON FH.....	72

4.2.1. Materiales y métodos analíticos.....	72
4.2.2. Conversión del óxido de torio en tetrafluoruro.....	77
4.2.2.1. Análisis cualitativo: interpretación de los difractogramas.....	79
4.2.2.2. Análisis cuantitativo.....	87
4.2.2.3. Factores que influyen en la conversión del óxido de torio en tetrafluoruro.....	93
4.2.3. Lixiviación del protactinio.....	102
4.2.3.1. Correlación entre la lixiviación del protactinio y la transformación del óxido de torio y definición de las condiciones de trabajo.....	103
4.2.3.2. Efecto de la naturaleza de la matriz.....	108
4.2.3.3. Parámetros que influyen en la lixiviación de protactinio...	111
4.2.3.4. Curva total de lixiviación...	118
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	123
6. BIBLIOGRAFIA.....	144
<u>APENDICE 1.-</u> CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS EN SISTEMAS HETEROGENEOS.....	155
1. ASPECTOS GENERALES.....	155
2. MODELOS CINETICOS MAS USUALES PARA SISTEMAS HETEROGENEOS.....	165
2.1. Modelo de conversión progresiva.....	165

2.2. Modelo del núcleo decreciente.....	165
2.3. Modelo de poros.....	170
2.4. Modelo de gránulos.....	171
2.5. Modelo del núcleo disgregado.....	175
2.6. Otros modelos.....	184
3. MECANISMOS DE REACCION.....	186
4. UTILIZACION DE MUESTRAS PULVERULENTAS HETERODISPER SAS.....	189
5. ENERGIA DE ACTIVACION.....	191
6. NOMENCLATURA.....	194
<u>APENDICE 2.-</u> EFIGIE. UN PROGRAMA PARA LA EVALUACION FINAL DE LOS ISOTOPOS GENERADOS POR IRRA- DIACION NEUTRÓNICA Y POSTERIOR <u>ENFRIÁ-</u> MIENTO.....	198
1. NECESIDAD.....	198
2. DESCRIPCION GENERAL.....	202
2.1. Almacenamiento y transformaciones previas de los datos.....	204
2.2. Cálculo de la acumulación relativa de los nu- cleidos.....	217
2.3. Proceso de optimación.....	224
2.4. Estudio de la influencia del enfriamiento....	228
2.5. Salida de datos y resultados.....	230

3. LIMITACIONES.....	232
4. FRACCIONAMIENTO DEL PROGRAMA.....	233
4.1. Descripción de MAIN.....	233
4.2. Descripción de SUBR.....	235
4.3. Descripción de OPTO.....	236
4.4. Descripción de SUBR1.....	237
4.5. Descripción de FUN1 y FUN2.....	238
4.6. Descripción de DECAY.....	238
4.7. Descripción de TABLAR.....	239
5. TRANSCRIPCION DEL PROGRAMA.....	239

I. INTRODUCCION

INTRODUCCION

La idea generatriz de este trabajo nació hacia 1966 como consecuencia de las actividades que entonces se realizaban en el seno de un Grupo Internacional de Expertos sobre la producción de energía utilizando radisótopos como fuente primaria, que organizó la Agencia Europea de Energía Nuclear, Organismo especializado de la O.C.D.E.

Una de las primeras tareas de este Grupo fue preparar un censo de los materiales que podían ser utilizados como "combustible" radisotópico y evaluar las posibilidades de producirlos en Europa. Se confirmó así el interés que merecían materiales tales como el estroncio-90, el polonio-210, el curio-244 y sobre todo el plutonio-238, de los cuales el primero y el último han sido ampliamente utilizados con este fin. Paralelamente se pusieron de manifiesto las buenas cualidades de "combustibles" más exóticos tales como el actinio-227 y el uranio-232 que hasta entonces no habían sido producidos en cantidades significativas, mientras que se daba la circunstancia de que, en caso de aparecer un mercado para ellos, era factible, en principio, producirlos en Europa partiendo, en el caso del actinio-227, de las reservas muy considerables de radio-226 existentes en Bélgica y actualmente casi inútiles y, en el caso de uranio-232, aprovechando para producirlo el

ionio, o isótopo de masa 230 del torio, movilizado en el curso del beneficio de minerales de uranio.

Como etapa inicial de un estudio centrado en la posibilidad de producir uranio-232, la entonces existente Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear, el Instituto de Radioquímica de la Escuela Técnica Superior de Munich y la Cátedra de Química Nuclear de la Escuela Técnica Superior de Darmstadt, constituyeron un Grupo de Trabajo que culminó su tarea con la puesta a punto de métodos analíticos para ionio y torio total en minerales de uranio y en productos y subproductos de su beneficio que, aplicados a muestras representativas, condujeron al establecimiento del balance de ionio en las fábricas de uranio de Andújar (España) y Ellweiler (Alemania) y a señalar los puntos del proceso donde parecía más prometedor recuperar el ionio.

A continuación se estudiaron diferentes métodos para recuperar el ionio, llegándose tanto en nuestro país como en Alemania, a disponer de elementos de juicio suficientes para poder diseñar un procedimiento utilizable para este fin, si llegaba en algún momento a plantearse la necesidad de producir uranio-232.

Por otro lado, los parámetros nucleares que controlan el proceso de producción de uranio-232 a partir del ionio pusieron de manifiesto, a primera vista, que para llegar a un producto final con una actividad específica conveniente, era imprescindible acudir a un método en dos etapas:

- a) Irradiación de ionio con neutrones hasta producir el máximo posible de protactinio-231 y separación y purificación de éste.
- b) Irradiación de protactinio-231 en condiciones tales que se produzca el mínimo posible de isótopos del uranio distintos del de masa 232 y separación y purificación de este último.

Surgía así la necesidad de:

- a) Calcular las condiciones óptimas de irradiación del ionio y del protactinio-231.
- b) Elaborar un método de separación del torio y protactinio.
- c) Elaborar un método de separación de protactinio y uranio.

Los dos primeros aspectos son los que son objeto del estudio recogido en esta Memoria. El primero supone la resolución de un problema de cálculo mientras que, en cuanto al segundo, cabían dos posibilidades:

- Utilizar alguno de los procedimientos ya publicados.
- Desarrollar un método nuevo en el que se tuvieran en cuenta las limitaciones específicas de la situación particular que debía abordarse.

En efecto, los métodos en boga para separar torio y protactinio consideran a aquél como material abundante y que

no merece, en principio, un esfuerzo particular para su recuperación; tal ocurre cuando se trata de producir pequeñas cantidades de protactinio-233 como trazador. Por otro lado, en los métodos previstos para producir uranio-233 como material fisiónable, en los que interesa recuperar el torio, no suele prestarse atención a la separación entre éste y el protactinio-233. En cambio, en este caso, donde lo que interesa es la producción de uranio-232, el isótopo del torio que entra en juego, el de masa 230, es un material escaso y muy costoso; además, las cantidades que pueden llegar a manejarse del mismo son limitadas.

Por todo ello se consideró oportuno explorar las posibilidades de la lixiviación mediante un agente que no podía ser otro que el fluoruro de hidrógeno como base de un método que, en principio, podía permitir:

- a) Una separación neta de torio y protactinio, dada la extrema disparidad de las solubilidades de sus fluoruros.
- b) Riesgo nulo de pérdidas por adsorción o formación de compuestos insolubles del protactinio que hubiera pasado a la fase acuosa.
- c) Mantenimiento del torio en la fase sólida, con posibilidad de convertirlo fácilmente a la forma de óxido, adecuada para la irradiación en un reactor nuclear.

Además, cabía adquirir experiencia en una técnica

que podía ser aplicada a la producción de otros radisótopos, cuando la reacción nuclear pertinente conduce a un nucleido de un elemento distinto del bombardeado, técnica que, a pesar de su sencillez, ha sido muy escasamente utilizada en este ámbito.

Como base de partida para la labor experimental, se ha realizado una recopilación de la información más relevante, Capítulo 1, resumiéndose las características más pertinentes del uranio-232 y los métodos para su producción. Puesto que la solubilización del óxido de torio interviene en la transformación de éste a fluoruro, se describirán los mecanismos establecidos por otros autores para dicho proceso. La labor de compilación de los antecedentes bibliográficos abarca, igualmente, el comportamiento del protactinio, el otro componente del sistema estudiado, en solución y en estado sólido.

La descripción de la labor realizada se ha organizado en dos capítulos que abordan, respectivamente, el cálculo de las condiciones de producción de uranio-232 por irradiación con neutrones de mezclas de los isótopos de masa 230 y 232 del torio, y la parte experimental sobre la separación de torio y protactinio; este último capítulo se desglosa, a su vez, en dos partes relativas, una, a la transformación del óxido de torio en tetrafluoruro y, la otra, a la lixiviación del protactinio a partir del óxido de torio irradiado con neutrones.

Se cierra la Memoria con la relación de la bibliografía utilizada y dos apéndices; el primero resume los modelos

cinéticos que se han desarrollado para las reacciones en sistemas heterogéneos y, en el segundo, se expone con detalle el programa de cálculo elaborado, en principio, para el cálculo de las condiciones de producción de uranio-232 y que se ha completado para darle un campo de aplicación más general.

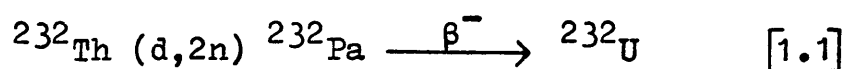
- - -

1. ANTECEDENTES

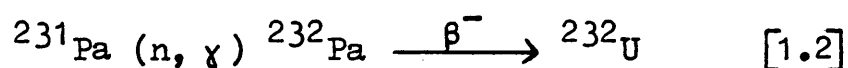
1. ANTECEDENTES

1.1. El uranio-232

Este nucleido es un emisor de partículas alfa que, si bien podría ser considerado, por ahora, como descendiente del nobelio-252, es propiamente cabeza de una serie radiactiva que concluye en el plomo-208 (Fig. 1-1). Fue descubierto por Gofman y Seaborg (1942) como resultado del bombardeo de un blanco de torio con deuterones:



Posteriormente James, Florin, Hopkins y Ghiorso (1949) lo identificaron como producto de desintegración del plutonio-236. Por otro lado, se ha demostrado que se forma también en el bombardeo de protactinio-231 con deuterones (Osborne, Thompson y Van Winkle, 1949) y del torio con partículas alfa (Newton, 1968). Sin embargo, puede ser igualmente producido por captura radiante de neutrones en el protactinio-231:



Su periodo de semidesintegración es de 71,7 años (Seelmann-Eggebert et al, 1974) y la energía de las partículas y radiaciones que emite es, según los datos recopilados por Lederer, Hollander y Perlman (1967):

$$\begin{aligned} \alpha : \alpha_0 & 5,324 (68 \%), \alpha_{58} 5,267 (32 \%), \\ \alpha_{187} & 51,40 (0,32 \%), \alpha_{328} 5,01 (6 \cdot 10^{-3} \%), \\ \alpha_{830} & 4,51 (2,4 \cdot 10^{-5} \%). \end{aligned}$$

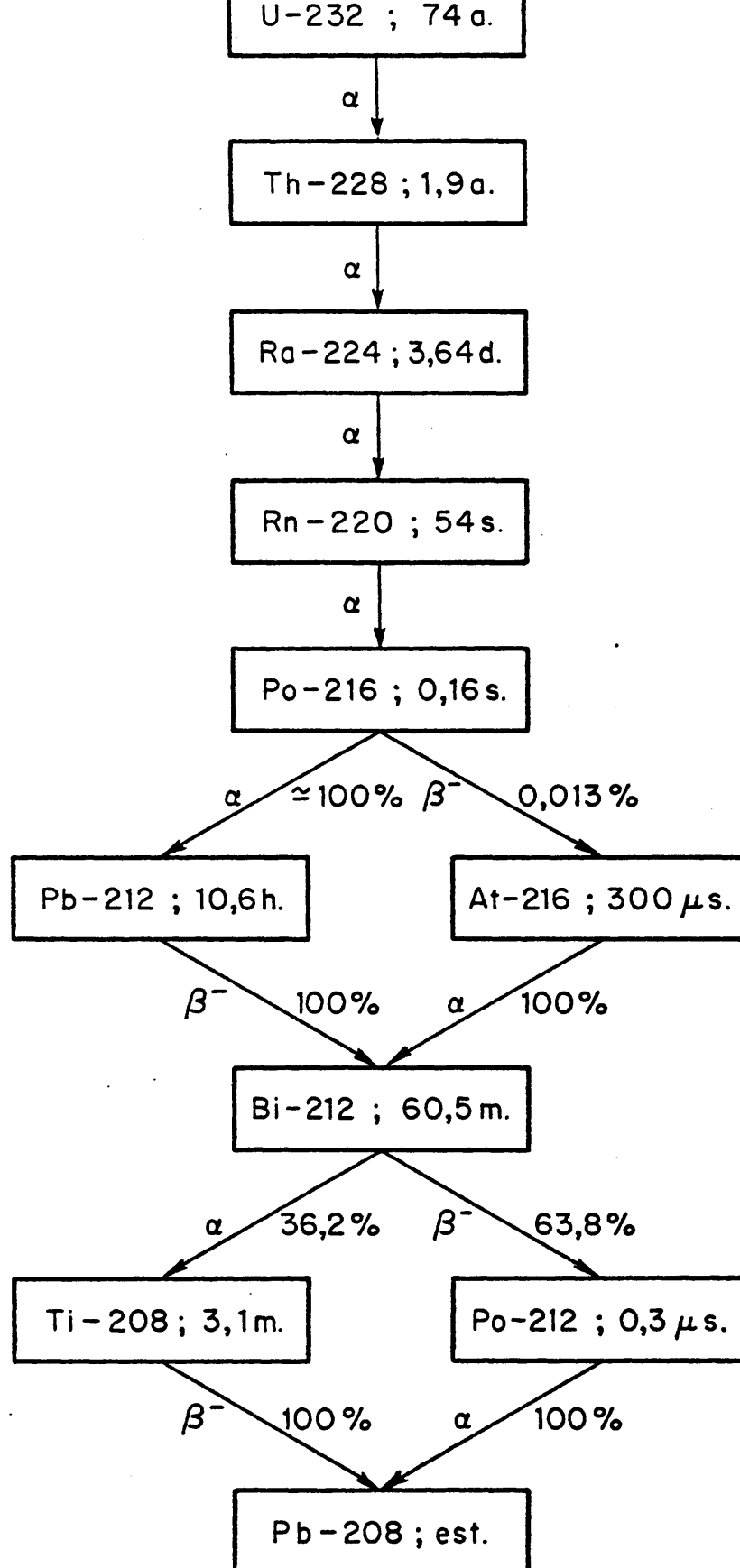


Figura 1.1. Familia de desintegración del uranio-232

$$\begin{aligned} \gamma : \gamma_1 & 0,0576 \text{ (} \gamma 0,21 \text{ \% , e/}\gamma 150 \text{) ,} \\ \gamma_2 & 0,1290 \text{ (} \gamma 0,082 \text{ \% , e/}\gamma 3,2 \text{ , k/L+M+... 0,15) ,} \\ \gamma_3 & 0,2705 \text{ (} \gamma 0,0038 \text{ \%) ,} \\ \gamma_4 & 0,3278 \text{ (} \gamma 0,0034 \text{ \%) ,} \\ \gamma_5 & 0,50 \text{ (} \gamma 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ \%) ,} \end{aligned}$$

todas ellas expresadas en MeV.

El uranio-232 merece interés, fuera del ámbito estrictamente científico, desde los siguientes puntos de vista:

- a) Como trazador del elemento. Frente al uranio-233, frecuentemente utilizado con este fin, el isótopo de masa 232 ofrece la ventaja de una actividad específica mucho mayor (20,8 Ci/g frente a $9,5 \cdot 10^{-3}$ Ci/g).
- b) Como componente de fuentes de neutrones. Las partículas alfa que emite tienen energía suficiente para inducir la reacción (α, n) en elementos como el berilio; sin embargo, para este uso sería más conveniente utilizarlo en equilibrio con su descendiente inmediato torio-228 ya que cabe conseguir así una fuente con un ren-dimiento por curio mayor que con los demás emisores alfa en uso.
- c) Como fuente de energía en generadores radiso-tópicos.

Esta última aplicación es la que ha merecido ma-yor atención, especialmente desde que Rohrmann (1960,

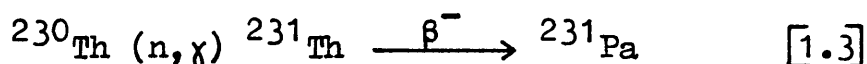
1961, 1963) puso de manifiesto que posee muy buenas cualidades desde este punto de vista.

En efecto, la posibilidad de utilizar con fines prácticos el calor producido como consecuencia de la interacción de las partículas radiactivas con la materia, depende en primer lugar de la clase y energía de las mismas y del periodo de semidesintegración del radionucleido emisor. Los valores que presentan estos parámetros en el caso del uranio-232 son particularmente favorables. En primer lugar, es un emisor de partículas alfa de energía comparativamente elevada, lo cual, combinado con el valor de su periodo de semidesintegración, conduce a que su potencia específica sea del orden de 4,5 w/g, mientras que su reserva de energía, expresada en Kw-h/g, es de 4100, la más alta de los radionucleidos tomados en consideración para este objeto. Ofrece, por último, una ventaja importante frente a los demás y es que el hecho de ser cabeza de una serie radiactiva cuyos términos presentan periodos de semidesintegración especialmente favorables, se traduce en que la variación de la potencia específica con el tiempo no sigue la ley exponencial simple de la desintegración radiactiva, sino que inicialmente crece hasta alcanzar un máximo de 5 W/g a los diez años de la separación del uranio-232 puro; la disminución ulterior del valor de este parámetro es tan lenta que, a efectos prácticos, puede admitirse que este valor no cambia más que en un 10 % durante los primeros 25 años de existencia de la fuente energética. Por último, el ura-

nio-232 puede ser utilizado para este fin bajo la forma de UO_2 lo cual garantiza una elevada concentración del radionucleido, una densidad muy alta de la fuente (densidad de potencia: 33 W/cm^3) y una gran estabilidad física, química y dimensional a alta temperatura.

Estas características particularmente favorables dieron lugar desde finales de la década de los cincuenta a numerosos estudios de diversa índole sobre la factibilidad de la producción de uranio-232, abordándose el problema desde múltiples puntos de vista.

En primer lugar, aunque se han llegado a recuperar cantidades comparativamente considerables del protactinio-231 a partir de residuos del beneficio de minerales ricos de uranio (Katzin et al, 1952; Salutsky et al, 1956; Schevchenko et al, 1958; Vernois et al, 1963; Brown y Maddock, 1967), no son suficientes para llegar a pensar en ellas como materia prima en el proceso de producción de uranio-232. Ahora bien, es posible aprovechar con este fin la reacción:



que ofrece la ventaja de que las reservas de torio-230, ionio, conocidas hasta 1968 ascendían a unas 80 Tm, según Boxer et al (1971) del orden de 50 veces mayores que las del protactinio-231 de origen natural; además, la recuperación del ionio plantea problemas químicos de más fácil solución que la del protactinio, especialmente a partir de medios donde se hallan uno y otro muy diluidos.

La recuperación del ionio a partir de residuos del beneficio de minerales de uranio y a lo largo de este proceso ha sido estudiada por Peppard et al (1953), Van Cleave y Baerg (1957), Carswell et al (1957), Edwards et al (1958), Kluge y Lieser (1971) y Domínguez, Born y Lieser (1971). Es posible llegar así a una mezcla de los isótopos del torio de masa 232 y 230 donde la concentración de este último va desde un 0,5 %, con minerales comunes de uranio, hasta un máximo del 15 % con los más ricos.

1.1.1. Producción de uranio-232 por irradiación de mezclas de torio-232/torio-230

Demostrada la posibilidad de disponer de ionio en cantidades suficientes, el siguiente problema que se plantea es la determinación de las condiciones en que debe irradiársele para conseguir un producto donde la abundancia isotópica del uranio-232 sea máxima.

En efecto, la irradiación con neutrones del par torio-230/torio-232 conduce a diversos isótopos de torio, protactinio y uranio, entre ellos a uranio-232. Sin embargo, la presencia con carácter mayoritario de torio-232 en el material irradiado origina grandes proporciones de uranio-233 y uranio-234, disminuyendo considerablemente la potencia específica del uranio-232.

No es posible pues, una irradiación directa de

torio-230 hasta uranio-232 sino que debe estudiarse el proceso de irradiación del ionio con vistas a la producción de protactinio-231, independientemente de la cantidad de uranio-232 que pueda producirse en estas condiciones.

Una vez finalizada esta primera irradiación, así como el tiempo necesario para que los restantes isótopos de protactinio hayan desaparecido prácticamente, debe procederse al aislamiento de torio, protactinio y uranio. La fracción correspondiente al protactinio, protactinio-231, se convierte en la forma química adecuada y se irradia nuevamente para originar uranio-232.

Rohrmann (1960), hizo un primer estudio de las condiciones de irradiación del ionio, así como del proceso industrial del uranio, añadiendo datos de coste. Posteriores trabajos del mismo autor (1961, 1963) estudian diversos aspectos del mismo problema. Foster (1963) calcula que de 30 t de Th-230/torio-232 en la proporción 15 a 86, es posible obtener 3,3 kg de uranio-232.

Lence et al (1964), irradiaron 45 g de protactinio-231 durante 15,2 días con un flujo integral de $1,25 \cdot 10^{20}$ n.cm⁻² y obtuvieron 1,15 g de uranio-232. Asimismo efectuaron otros ensayos con tiempos de irradiación de 7, 10 y 100 horas.

Owen (1964) y Weiler y Matsumoto (1965) estudian la producción de uranio-232 como producto secundario de la irradiación de torio.

Gillot (1965) realizó un trabajo preliminar sobre la irradiación de protactinio-231, calculando el porcentaje de uranio-232 obtenido cuando se irradia aquél a 10^{13} , $3 \cdot 10^{13}$ y 10^{14} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Sakanoue y Komura (1966) estudian la relación entre los diferentes isótopos producidos por la irradiación de protactinio-231 a los flujos de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, llegando a la conclusión de que se puede obtener uranio-232 prácticamente puro cuando se irradia protactinio-231 a un flujo neutrónico comprendido entre 10^{13} y 10^{14} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante periodos de tiempo comprendidos entre varias semanas y algunos meses según el flujo neutrónico.

Stewart et al, (1968), calculan las cantidades relativas de los radionucleidos producidos por la irradiación de torio-230, torio-232 y protactinio-231 sobre la base de un flujo neutrónico exclusivamente térmico.

Bak, Baranov et al (1970), indican que la acumulación máxima de uranio-232 (40 %) se produce en la irradiación durante 1,8 años de protactinio-231 a un flujo de 10^{14} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, exclusivamente térmico.

Spitsyn et al (1973), estudian la producción de protactinio-231 a partir de torio irradiado.

Análogamente, Karalova et al (1970), calculan que la irradiación de una mezcla de 9,2 mg de torio-230 y 13,45 mg de torio-232 con un flujo de 10^{15} n.cm⁻².s⁻¹ (flujo térmico integral de $0,925 \cdot 10^{21}$ n.cm⁻²) conduce a 0,32 mg de protactinio-231; 0,014 mg de protactinio-233; 0,503 mg de uranio-232 y 0,1426 mg de uranio-233.

Kim y Gueckel (1971), rehacen el cálculo de Stewart et al (1968) considerando, tanto el flujo neutrónico térmico como el epitérmico. En estas condiciones los resultados obtenidos son sustancialmente más altos, entre 3 y 6 veces mayores, que los provenientes de considerar exclusivamente el flujo neutrónico térmico.

Kim y Born (1971), establecen un esquema de producción de uranio-232 de acuerdo con el párrafo anterior, recomendando que la irradiación del torio-230 y del torio-232 se efectúe con el mayor índice epitérmico posible y que el tiempo de irradiación sea inferior al que produce la máxima cantidad de protactinio-231. En la irradiación de protactinio-231, recomiendan un tiempo de irradiación inferior al que produce la máxima cantidad de uranio-232 y tal que la pureza isotópica del mismo frente al total de uranio sea mayor del 85 %.

1.2. Separación y propiedades del torio y del protactinio y problemas de las reacciones químicas en sistemas heterogéneos

El objetivo último del trabajo objeto de esta memoria es la separación del torio y del protactinio por lixiviación de este último con FH a partir de ThO_2 irradiado con neutrones. Para situarlo en una perspectiva adecuada, procede dar cuenta del contenido de las publicaciones más relevantes sobre esa separación, sobre el comportamiento del ThO_2 y del protactinio en presencia de FH y sobre la cinética de las reacciones de una fase sólida con otra que no lo es.

1.2.1. Métodos de separación del torio y del protactinio

Los métodos descritos para la separación de torio y protactinio entre sí, así como de uranio y de otros elementos son tan numerosos que no es posible dar aquí referencia de todos ellos, cosa que, por otra parte puede encontrarse en Kolthoff (1961, 1962, 1964); también en las actas de los simposios internacionales celebrados acerca de la química del protactinio, si bien no tratan específicamente de este tema, es posible encontrar información acerca de este aspecto ("Protactinium Chemistry Symposium", 1964; Boussieres y Muxart, 1966; Born, 1969). De ahí que parezca oportuno limitarse aquí a los trabajos publicados en los últimos diez años y

aún seleccionar entre ellos los que pueden considerarse característicos de tendencias, o que presentan posibilidades ciertamente nuevas. Todos ellos pueden clasificarse en métodos por vía húmeda y por vía seca.

En los métodos por vía húmeda hay un grupo en que la separación se basa en la interacción de los iones con una fase sólida; la interacción puede ser un proceso de adsorción en vidrio, gel de sílice o arena cuarcílica (Sakanoue y Abe, 1967; Coenegrancht et al, 1972 y Galetka 1972a/1972d), métodos electroquímicos (Morgan, 1971; Chang y Ting, 1973), cromatografía en capa fina (Shimizu y Muto, 1974), e intercambio con cambiadores orgánicos o inorgánicos (Kim y Born, 1970a y 1970b; Calusaru y Bunus, 1972; Koch y Korhisch, 1973; Gill y Tandon, 1974; Eristavi et al, 1974 y Lee et al, 1974; Jenkins et al, 1975. Otro grupo de métodos se fundan en la extracción líquido-líquido con fosfato de tributilo (Kaiser y Merz, 1967; Srinivasan, Balasubramanian et al, 1973; Srinivasan, Nadkarni et al, 1973 y Gresky, Savolainen et al, 1974), aminas (Shankar et al, 1965; Alian y Souka, 1966; Cospito y Rigali, 1971; Alian, Born y Stärk, 1972 y Shesterikov y Shmidt, 1973), óxido de trioctilfosfina (Sato, Nishida y Yamatake, 1973), compuestos organofosforados (Myasoedov et al, 1974) derivados de la piridona (Herak y Janko, 1972), etc.; finalmente, también se ha ensayado el método de purificación por precipitaciones sucesivas (Brown, Whittaker, 1976).

Por su propia naturaleza, estos métodos exigen la puesta en solución del material en el medio adecuado a las características del proceso de separación y a los fines perseguidos: exclusivamente científicos, analíticos o en relación con la reelaboración de combustibles nucleares a base de torio.

Entre los métodos por vía seca, cabe citar la sublimación del acetilacetonato de torio para separarlo del protactinio y del uranio (Kawazu y Sakanoue, 1974 y Amano y Sakanoue, 1974) y, sobre todo, la formación de haluros en estado de gas a la temperatura puesta en juego: separación de protactinio por fluoración en presencia de ThF_4 (Milles, Wiswal et al, 1954, Weber, Trautman et al, 1973 y Shimada et al, 1973) o por cloruración (Merinis et al, 1966 y Gustison et al, 1974). La viabilidad de estos procedimientos exige la preparación previa del compuesto idóneo o bien, operar a altas temperaturas con reactivos que plantean problemas serios desde el punto de vista de los materiales estructurales; por otro lado, presentan la ventaja, sobre todo los fundados en la formación de haluros volátiles, de que el método puede aplicarse directamente al óxido de torio o incluso a óxidos mixtos, habiendo la posibilidad de que el residuo final sea un haluro sólido de este elemento (Shimada et al, 1973).

1.2.2. Solubilización del óxido de torio

El óxido es la forma más idónea del torio para su empleo como combustible nuclear o como blanco para la

generación de protactinio por irradiación con neutrones. Sus características hacen de él un compuesto excelente desde este punto de vista; así, su punto de fusión es de 3290°C , su estabilidad térmica y radiolítica es alta por ser un cristal isotrópico (a diferencia del UO_2 que no lo es), de baja expansión térmica, la compatibilidad frente a los materiales de la vaina aparece como muy buena, posee una única fase cristalina (cúbica centrada de tipo F_2Ca), tiene una elevada densidad ($9,7 \text{ g/cm}^3$), siendo posible su sinterización y poseyendo las pastillas sinterizadas una conductividad térmica de $0,040 \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$ a 650°C que decrece fuertemente al aumentar la temperatura, según los datos aportados por Kasten (1970).

Ahora bien, frente a estas ventajas presenta el inconveniente de su insolubilidad; esto supone un obstáculo frente a los métodos por vía húmeda para la separación de protactinio-231, de interés para la producción de uranio-232 o de uranio-233, el cual es de importancia fundamental en la utilización de torio como material fértil en la producción de energía nuclear.

La conveniencia, fundamentalmente de raíz económica, de utilizar para la separación de torio-uranio-233 la tecnología puesta a punto para los combustibles nucleares de uranio, hizo que desde el primer momento se prestara atención a la utilización del ácido NO_3H como reactivo de puesta en solución. Este ácido, concentrado

y en presencia de trazas de ión fluoruro, ha demostrado ser un agente adecuado, si bien no plenamente satisfactorio; la composición actualmente utilizada como medio de ataque es NO_3H 13M-FH 0,04 M- $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ 0,36M, desempeñando el aluminio el papel de agente complejante del ión fluoruro.

Esta reacción ha sido objeto de numerosos estudios desde que Moore et al (1957), determinaron su orden respecto a la concentración de NO_3H y de FH; en la misma línea cabe citar los trabajos de Bonol (1958), Kubata y Apple (1963), Hyder et al (1966) y Phillips y Huber (1967), así como el de Schukr (1972), quien ha puesto a punto un método para la disolución continua de óxidos mixtos de torio y uranio con la mezcla antes citada.

En todos estos trabajos se toma en consideración el efecto catalítico que ejercen en la disolución los iones fluoruro, aspecto que ha sido también objeto de reiterados estudios encaminados a dilucidar el mecanismo de la reacción.

Que en el proceso interviene una etapa de sorción fue ya puesto de manifiesto por Kispert y Kato (1968), al comprobar que el ThO_2 finalmente pulverizado elimina los iones F^- presentes en una solución. Ahora bien, el primer estudio detallado que cabe citar es el de Shyng, Florence y Carswell (1970 y 1972), quienes han demostrado que:

- La difusión del ión F^- en la solución no es el proceso que controla la velocidad de reacción.
- La sorción del F^- en la superficie del ThO_2 es muy rápida en un medio ácido y nula en medios alcalinos.
- La velocidad de reacción depende de la relación entre la masa de óxido y la cantidad de disolvente, en contra de lo indicado por Schortman y DeSesa en 1957.
- El comportamiento del ThO_2 calcinado a alta temperatura (1300 y 1400°C) es distinta del calcinado a temperatura inferior. En el primero la cantidad adsorbida de F^- es menor que en el segundo.
- El orden aparente de reacción disminuye de 1 a 0,6 al aumentar la concentración de F^- . Por otro lado vale 1,9 respecto a la actividad de H^+ .
- La energía aparente de activación es de 18 Kcal.mol⁻¹, que concuerda con el encontrado por Farrell e Isaacs (1965), en otras condiciones.
- La reacción de disolución del ThO_2 por NO_3H -FH viene descrita por:

$$\frac{d [ThO_2]}{d t} = K \cdot a_{F^-_{sl}} \cdot a_{H^+}^2 + [F^-]_{sf} \cdot e^{-E_a/RT} \quad [1.4]$$

donde:

a = actividad

F^-_{sl} = fluoruro en solución

$[F^-]_{sf}$ = concentración de fluoruro adsorbido en la superficie del óxido de torio.

E_a = energía aparente de activación.

- El mecanismo propuesto incluye las etapas siguientes:

- 1ª. creación de grupos OH^- en la superficie del óxido por reacción entre éste y el agua.
- 2ª. disociación de éstos, en medio ácido, con creación de puntos en la superficie con carga positiva.
- 3ª. neutralización de las cargas positivas por iones F^- que se fija sobre el ión torio de la superficie.
- 4ª. reacción con otro ión F^- .
- 5ª. desorción del complejo ThF_2^{2+} y rotura simultánea del puente Th-O-Th con otro átomo apareciendo con tigo un grupo Th-O^- .
- 6ª. formación de una molécula de agua a expensas del -O^- , quedando el átomo de torio con una carga positiva como en la etapa 2ª.

Estudiando el mismo proceso, Takeuchi, Hanson y Wadsworth (1971), llegan a un mecanismo en cierto modo si milar en el que, sin embargo, introducen una etapa de adsorción de una molécula de NO_3H y deducen que la cons tante de velocidad cumple la ecuación:

$$R = K_0 \cdot K' \cdot \frac{K_1 [\text{FH}]_{\text{total}}}{1 + K_1 [\text{FH}]_{\text{total}}} \cdot \frac{K_2 [\text{NO}_3\text{H}]}{1 + K_2 [\text{NO}_3\text{H}]} \quad [1.5]$$

donde:

R = constante de velocidad.

K_0 = constante, que incluye el número de puntos activos, la rugosidad de la superficie, la constante de conversión de la ley de Henry y los factores de conversión.

K' = constante de la reacción de superficie para la formación del complejo activado.

K_1 = constante del proceso de adsorción del FH.

K_2 = constante del proceso de adsorción de NO_3H .

$[\text{FH}]_{\text{total}}$ = concentración total de FH (N).

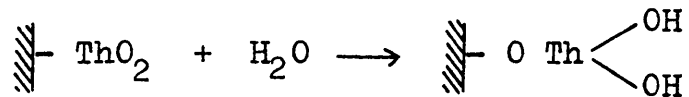
$[\text{NO}_3\text{H}]$ = es la concentración de NO_3H no disociado, hallando para K_1 y K_2 los valores 176 y 4,51 respectivamente. El producto $K_0.K'$ toma un valor característico para cada serie de experimentos, calculándose, además, la energía aparente de activación ($10,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$).

En otro estudio posterior, Takeuchi y Kawamura (1972), demuestran que:

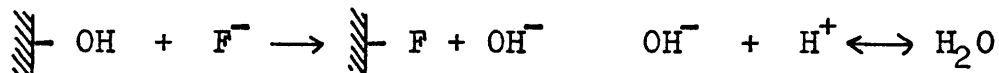
- Aunque en la fase acuosa existen las especies H^+ , F^- , F_2H^- y FH, la constante de velocidad depende sólo de la concentración de F^- , que es la especie reactiva, y que varía a lo largo de la reacción pues, a su vez, depende de la concentración de FH; por tanto, aquella "constante" varía también.
- Junto con los iones F^- se consume una cantidad equivalente de iones H^+ .
- La energía de activación de la reacción de adsorción de los iones F^- es de 5 Kcal.mol^{-1} , por lo que cabe considerar que este proceso es de intercambio iónico.
- La disminución de la superficie específica del ThO_2 a lo largo de la reacción, a consecuencia de la puesta en solución, y de la concentración de F^- se traduce en la disminución de la constante de velocidad; por ello, sólo en las etapas iniciales de la reacción puede considerarse a ésta como de pseudo-primer orden.

El mecanismo propuesto por estos autores se esquematiza a continuación:

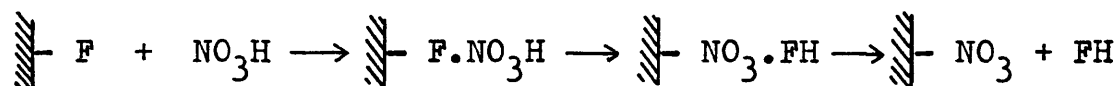
1 - Formación del complejo hidroxílico



2 - Adsorción de flúor



3 - Adsorción de ácido nítrico



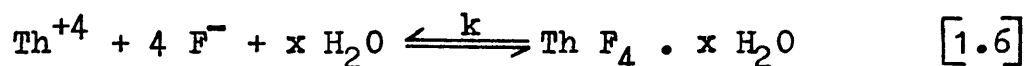
Ambas series de trabajos parten del supuesto de la existencia de grupos -OH en la superficie del ThO₂ en presencia de agua que, por otro lado, ha sido demostrada por numerosos autores entre los que cabe citar a Peri y Hannan (1960), Fuller et al (1966) y Shoup (1967), y cuya formación se atribuye a un proceso de quimisorción para el que Holmes et al (1965, 1966), han determinado la energía correspondiente (22 Kcal.mol⁻¹); por su parte, Ahmed (1969), ha estudiado la densidad de cargas así formadas y otras características de la doble capa en la interfase óxido-solución.

Existe una concordancia en los mecanismos propuestos, acerca del hecho de que estos grupos hidroxílicos son capaces de originar puntos fluorurados superficiales por adsorción iónica del ión fluoruro existente en el medio circundante. Difieren, sin embargo, en la consideración de las etapas de reacción subsiguientes. Así, mien-

tras los investigadores australianos suponen que un nuevo ión flúor ataca químicamente, precisamente en los puntos fluorurados, con la formación de un complejo flúor-torio soluble en el medio ácido, los investigadores japoneses proponen un proceso de adsorción de moléculas de ácido nítrico, seguido de un intercambio aniónico F^-/NO_3^- con posterior desorción del catalizador (FH) y reacción final entre la superficie y los iones nitrato.

1.2.3. Formación del tetrafluoruro de torio

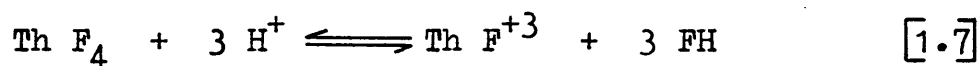
Los iones fluoruro y torio pueden formar en solución varios complejos, $Th F^{+3}$, $Th F_2^{+2}$, $Th F_3^{+1}$, según han demostrado Dodgen y Hollefson (1949), Zebroski et al (1951), Tananaev y Chzhao-da (1959), Baumann (1970) y Hefter (1974). No obstante, la reacción más conocida es la de precipitación:



que ha sido estudiada por numerosos autores entre los que cabe citar a Cacciari et al (1956), Gentile y Snyder (1957), Zachariasen (1959) y Goldschmidt (1964).

El $Th F_4$, en su forma anhidra, cristaliza en el sistema monoclinico (Asprey y Haire, 1973). Los valores de las entalpías y energía libre estandar de formación han sido determinadas por Van Derentv et al (1970) y Tanaka et al (1971). Por otro lado D'Eye y Booth (1957) estudiaron el sistema $Th F_4 - H_2O$ observando la existencia de varios hidratos con características cristalográficas específicas.

La escasa solubilidad del Th F_4 en agua o en soluciones ácidas concentradas es bien conocida, si bien en soluciones de pH entre 0,60 y 0,40 de ClO_4H es algo más soluble mediante la siguiente reacción (Nikolayev y Luk'Yanychev, 1962):



También en presencia de iones F^- aumenta algo la solubilidad, según han comprobado Pisani (1916), Zachariasen (1949) y Dodgen (1952). A su vez, Buslaev y Gustayokova (1965), al estudiar el sistema $\text{ThF}_4\text{-FH-H}_2\text{O}$, pusieron de manifiesto la existencia de distintas fases sólidas que contienen un número de moléculas de FH de cristalización en función de su concentración en la solución madre.

Ha merecido considerable interés la formación de ThF_4 por reacciones gas-sólido a partir de ThO_2 y flúor elemental, FH o haluros de halógeno. En esta línea se insertan, entre otros muchos, los trabajos de Cacciari et al (1957) y Pausewang y Ruedorff (1969); entre ellos cabe destacar el de Lindstrom y Ellis (1965) acerca de la cinética de la reacción con FH, demostrando que presenta un periodo de inducción, cuya duración depende de la temperatura, seguido de una etapa en la que la velocidad viene controlada por la difusión; el espesor de la capa de fluoruro formada es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de FH(g) y la energía de activación es de 6.630 ± 280

cal/mol. Cabe relacionar estos estudios con los realizados por otros autores sobre otros sistemas, como es el caso de la reacción del CaO con FH (Schlegel, 1970), y el de UO_2 con BrF_3 y F_2 (Sakurai, 1974), en los que se obtienen también pequeños valores de la energía de activación, siquiera en alguna de las etapas del proceso, cuyo mecanismo, sin embargo, no parece definitivamente establecido.

Junto a la abundancia de trabajos sobre la obtención de ThF_4 por la vía que se acaba de indicar, y de los que se han citado sólo los que mayor interés podían merecer a la vista del objetivo perseguido en esta memoria, destaca la enorme escasez de estudios sobre su formación por reacción entre ThO_2 y FH en fase acuosa. Cabe citar el de Ruff y Lauschke (1916) quienes, tras repetidas evaporaciones a sequedad con FH lograron un producto cuya composición no era constante, si bien podía aceptarse que todo el óxido se había transformado en fluoruro.

1.2.4. Comportamiento del protactinio en medio FH y en estado sólido

El estado de oxidación más estable del protactinio en solución es +5 y en esa valencia se encuentra siempre, a menos que haya sido sometido previamente a un proceso de reducción. Aunque, de acuerdo con los datos aportados por Sellers et al (1964), la valencia +4 se mantiene estable en determinados compuestos sólidos tales como PaF_4 ,

PaO_2 , PaOS , o PaCl_4 , la disolución de estos compuestos conduce en plazos de tiempo relativamente cortos a soluciones de Pa (V) por oxidación con el oxígeno del aire, y esto aún en el caso de que el protactinio (IV) esté estabilizado por la formación de complejos, aunque en este caso la oxidación se ve ligeramente retardada.

La solubilidad del protactinio en soluciones acuosas es muy baja. En medios medianamente ácidos se hidroliza con facilidad y en medios fuertemente ácidos forma complejos aniónicos. En ambos casos las soluciones son muy poco estables, siendo el mejor medio para la conservación de soluciones de protactinio el ácido clorhídrico concentrado, dada la formación de compuestos cloro-protactinio. La conservación se mejora por la adición de pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico a la solución, ya que el mejor agente complejante de los iones protactinio es el ión fluoruro. Otros complejantes son los iones Cl^- , Br^- , SCN^- o SO_4^{-2} .

Por lo que respecta a los complejos fluorados del ión Pa (V) el mejor caracterizado es el PaF_7^{-2} . En 1964, Miranda y Muxart identificaron el ión PaF_8^{-3} y en 1966 Gillaumont y Ferreira de Miranda estudiaron los complejos de fluor con los iones Pa (IV) y Pa (V). Las constantes de los sucesivos complejos de fluor y Pa (V) fueron calculadas, entre otros, por Bukhsh et al (1966).

Aunque el ión Pa (V) también forma un fluoruro sólido, el PaF_5 , éste es soluble en medios acuosos y sobre

todo cuando hay exceso de iones fluoruro en el medio, por la formación de las especies iónicas: PaF_6^- , PaF_7^{-2} ó PaF_8^{-3} .

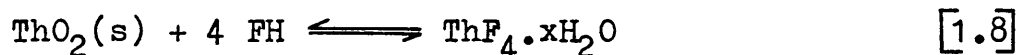
La química del estado sólido del protactinio ha sido muy estudiada en los últimos diez años, en particular la de los compuestos tales como óxidos y haluros (Keller, 1964). En el presente estudio merecen atención los óxidos, el más estable de los cuales es el Pa_2O_5 ; se conocen de él cuatro formas de las cuales algunas están relacionadas con la estructura cúbica de caras centradas de la fluorita. En el sistema $\text{ThO}_2 - \text{Pa}_2\text{O}_5$ parece haber una miscibilidad total, manteniéndose en los productos la estructura citada.

1.2.5. Reacciones químicas en sistemas heterogéneos

De todo lo anterior se deduce que, habida cuenta del comportamiento radicalmente diferente de torio y protactinio en medio fluorhídrico, puede pensarse que un método adecuado para la eficaz separación de ambos elementos sería un proceso de lixiviación.

La lixiviación consiste en el tratamiento de una sustancia química compleja con el disolvente adecuado, de tal forma que se obtenga una solución diferencial de los componentes solubles. En el caso presente, la lixiviación con ácido fluorhídrico de un óxido de torio que contenga iones protactinio, conduciría a una disolución, más o menos cuantitativa, de los iones protactinio, permaneciendo el torio

en forma insoluble, ya como óxido, ya como tetrafluoruro, producido a consecuencia de la reacción en fase heterogénea:



La lixiviación es una técnica usada con frecuencia en el beneficio de minerales. También es un método adecuado para la producción de isótopos radiactivos; así, es muy conocido el método descrito por Samsahl y Taugbol (1955) para la producción de fósforo-32 por lixiviación de azufre en polvo, previamente irradiado, con octanol-2 a ebullición.

La lixiviación es un proceso complejo que se realiza en un sistema heterogéneo y en el que pueden distinguirse las siguientes etapas:

1. Difusión del reactivo en la fase líquida hacia la superficie del sólido.
2. Adsorción del reactivo en la superficie del sólido.
3. Difusión del reactivo desde la superficie del sólido hacia el interior de dicha fase.
4. Reacción.
5. Difusión del producto de reacción desde el interior hacia la superficie del sólido.
6. Difusión del producto de reacción desde la superficie del sólido hacia el seno de la fase líquida.

Algunas reacciones en sistemas heterogéneos han sido profusamente estudiadas y sobre ellas se cuenta ya con cuerpos de doctrina sólidamente documentados; tal ocurre, por ejemplo, con las reacciones de solubilización y las de catálisis. La situación es diferente, en cambio, para las reacciones en las que hay transformación química de la fase sólida dando lugar a un producto también sólido. Estas, sólo muy recientemente, han sido objeto de estudios teóricos en los que se tenga en cuenta la influencia de to dos los parámetros que intervienen, recogida bajo la forma de modelos matemáticos, más o menos aplicables a problemas reales. Por esta razón ha parecido conveniente resumir la información disponible acerca de estos modelos, resumen que se incorpora a esta Memoria como Apéndice 1.

1.2.5.1. Efectos de la irradiación con neutrones

Por otra parte, no debe desestimarse el hecho de que al irradiar una estructura cristalina se producen deformaciones en la misma, así como defectos internos y superficiales, creándose puntos singulares por la aparición de impurezas traza, las cuales pueden, o no, ser homovalentes con respecto a los componentes iniciales. Esto hace que una estructura cristalina irradiada sea, con mucho, más inestable y, por consiguiente, más reactiva que la correspondiente al estado inicial. Además, estas trazas formadas son capaces de di-

fundirse a través de las vacantes del cristal iónico en condiciones adecuadas. Lazarus y Mitchel (1973) realizan una revisión de un método electrónico de ajuste que permite la obtención de una solución aproximada para estos fenómenos de difusión, tanto para trazas homovalentes como para las heterovalentes.

- - -

2. CALCULO DE LAS CONDICIONES DE PRODUCCION
DEL URANIO-232

2. CALCULO DE LAS CONDICIONES DE PRODUCCION DEL URANIO-232

A la vista de lo expuesto en 1.1.1., se aprecia la necesidad de un estudio sistemático que, teniendo en cuenta el amplio margen posible de variación de la abundancia isotópica de las mezclas torio-230/torio-232 y los flujos neutrónicos asequibles en la actualidad, permite evaluar no sólo la cantidad neta de cada uno de los isótopos de torio, protactinio y uranio que se pueden acumular a lo largo de un considerable intervalo de tiempos de irradiación y de desintegración, sino que, además, mediante la introducción de algún criterio de selección, conduzca a determinar las condiciones con las que es más rentable la potencia específica conseguida en la mezcla final de isótopos del uranio.

Este es el objetivo abordado en esta parte del presente estudio, en el que sólo se tienen en cuenta reacciones nucleares con neutrones térmicos, puesto que las mejoras en el rendimiento que cabe esperar de la acción de neutrones epitérmicos, han sido ya expuestas en los trabajos de Kim y Gueckel (1971) y Kim y Born (1971).

2.1. Utilización del programa EFIGIE

Los resultados numéricos de acumulación de cada uno de los radionucleidos que se consideran, se obtienen mediante el programa de cálculo EFIGIE, expresados como número de átomos por cada 100 átomos iniciales del radionucleido $N(1,1)$, es decir, con respecto al nucleido que posee los números másico y atómico inferiores.

EFIGIE está escrito en Fortran V y diseñado para su uso en una computadora Univac 1106, describiéndose detalladamente en el Apéndice 2.

Como consecuencia de las características nucleares específicas de los isótopos de torio, protactinio y uranio, cuya generación es posible, el número de radionucleidos que deben estudiarse disminuye considerablemente con respecto a los que, en principio, podían preverse, cuando se consideran exclusivamente aquellos cuya aportación puede resultar significativa. Así pues, los esquemas generales de trasmutación se reducen a los considerados en la Fig. 2-1.

Las constantes nucleares de los radionucleidos de los esquemas, se han tomado de la recopilación efectuada por Seelmann-Eggebert, Pfennig y Münzel (1974) y se dan en la Tabla 2-1.

Las condiciones que han de ser introducidas como

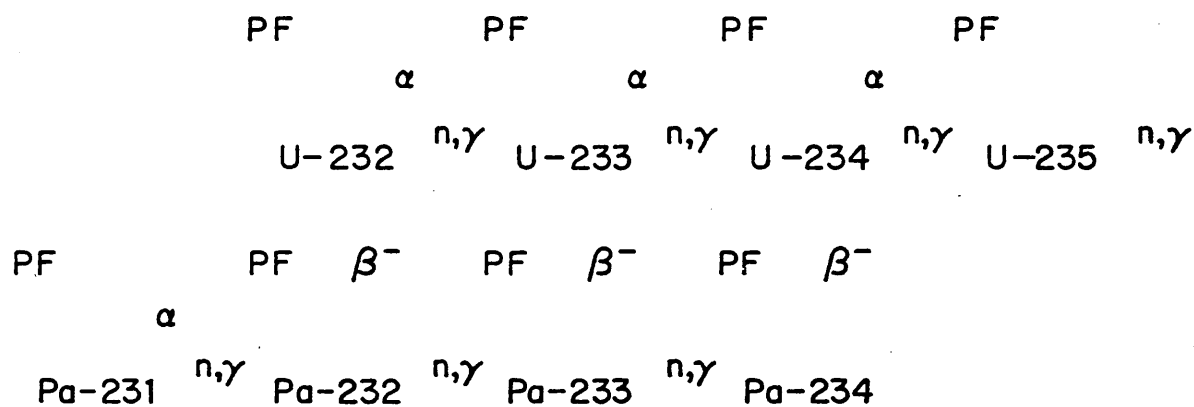
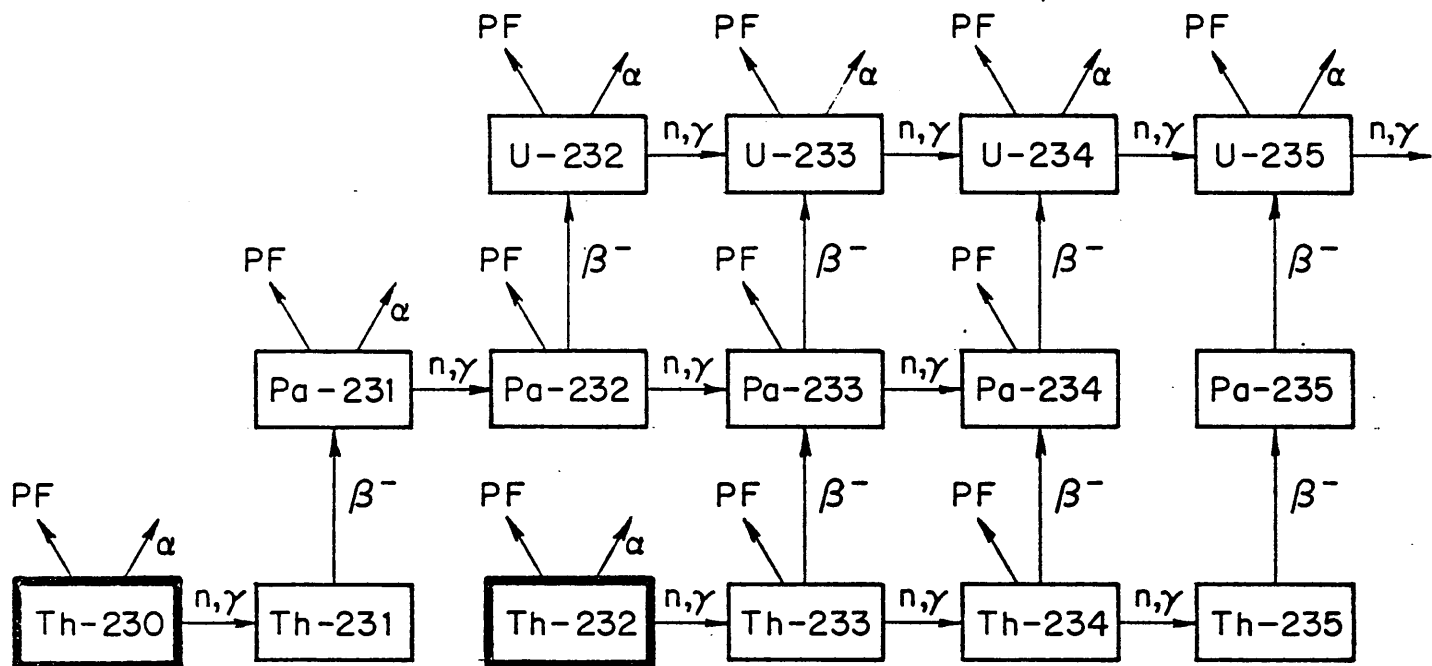


Figura 2.1. Esquemas de transmutación en la irradiación con neutrones del torio-230/torio-232 y del protactinio-231. En recuadro más grueso se señalan los nucleidos irradiados.

datos al programa, para el desarrollo del cálculo se especifican en la Tabla 2-2. Hay que señalar, que los datos de abundancia isotópica del radionucleido N (1,IRP) se suministran como número de átomos presentes en el instante inicial de la irradiación por cada átomo inicial del nucleido N (1,1). Es decir, los datos de abundancias isotópicas suministrados en la tabla se corresponden, de mayor a menor, con materiales cuyo contenido en ionio es de 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 15 % respectivamente.

Los precios de irradiación, por posición ocupada, se han tomado con respecto al reactor BR-2 del Centro de Estudios Nucleares Belga y de la Comunidad Económica Europea y se dan en la Tabla 2-3, debiéndose suministrarse al programa en unión al flujo correspondiente.

2.2. Resultados

EFIGIE suministra los resultados en forma numérica tabulada. Sin embargo, para el manejo de la información obtenida es más conveniente proceder a su representación gráfica. Ahora bien, no parece conveniente, por razones de espacio, recoger aquí la correspondiente a todos los resultados obtenidos, habiéndose procedido a una selección de los mismos limitada a las siguientes condiciones de partida:

- a) Abundancia isotópica del torio-230 en las mezclas con torio-232: 0,5, 1, 2, 6, 10 y 15 %.
- b) Flujos neutrónicos: 10^{12} , $5 \cdot 10^{12}$, 10^{13} , $5 \cdot 10^{13}$, 10^{14} y $5 \cdot 10^{14}$ n.cm⁻².s⁻¹.
- c) No se incluyen en las figuras los resultados correspondientes a la acumulación de productos de fisión, ni de los isótopos de masa 235 de torio, protactinio y uranio.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, en las Figuras 2-2 a 2-7 se recogen los resultados de la irradiación neutrónica de mezclas torio-230/torio-232, mientras que en las Figuras 2-8 a 2-11 se suministra análoga información con respecto a la irradiación de protactinio-231.

TABLA 2-1

Constantes nucleares de los radionucleidos estudiados

ISOTOPO	σ^c (barnio)	σ^p (barnio)	Tipo de desintegración	Periodo de semidesintegración
Th-230	23,2	<0,0012	α	$7,7 \cdot 10^4$ a.
Th-231	-	-	β^-	25,6 h.
Th-232	7,40	0,000039	α	$1,405 \cdot 10^{10}$ a.
Th-233	1500	15	β^-	22,3 m.
Th-234	1,8	<0,01	β^-	24,10 d.
Th-235	-	-	β^-	6,9 m.
Pa-231	210	0,010	α	$3,25 \cdot 10^4$ a.
Pa-232	760	700	β^-	1,31 d.
Pa-233	21	<0,1	β^-	27,0 d.
Pa-234	-	5000	β^-	6,75 h.
Pa-235	-	-	β^-	24,2 m.
U-232	73,1	75,2	α	71,7 a.
U-233	47,7	531,1	α	$1,59 \cdot 10^5$ a.
U-234	100	<0,65	α	$2,44 \cdot 10^5$ a.
U-235	98,6	582,2	α	$7,04 \cdot 10^8$ a.

TABLA 2-2

Condiciones de cálculo numérico

Condiciones de programación	Irradiación Th-230/Th-232	Irradiación Pa-231
Tiempos de irradiación	KS = 36 36 tiempos de irradiación comprendidos entre 2 días y 5 años	
Flujos neutrónicos	10^{12} , 5.10^{12} , 10^{13} , 5.10^{13} , 10^{14} , 5.10^{14} n.cm ⁻² .s ⁻¹	
Isótopos que no se consideran	N(2,1), N(3,1), N(3,2)	N(1,5), N(2,1)
Número de series	N1 = 3	N1 = 2
Número de columnas	N2 = 6	N2 = 5
Composición del blanco	IRP = 3	IRP = 0
Número de abundancias isotópicas y valores de las mismas	JS = 10 199,00, 99,00, 49,00, 24,00 15,67, 11,50, 9,00, 7,33, 6,14, 5,67	- -
Influencia de la pureza en el tiempo óptimo	NO; IP = 0	SI; IP = 1
Estudio de la influencia del enfriamiento	SI; KO = 1	SI; KO = 1

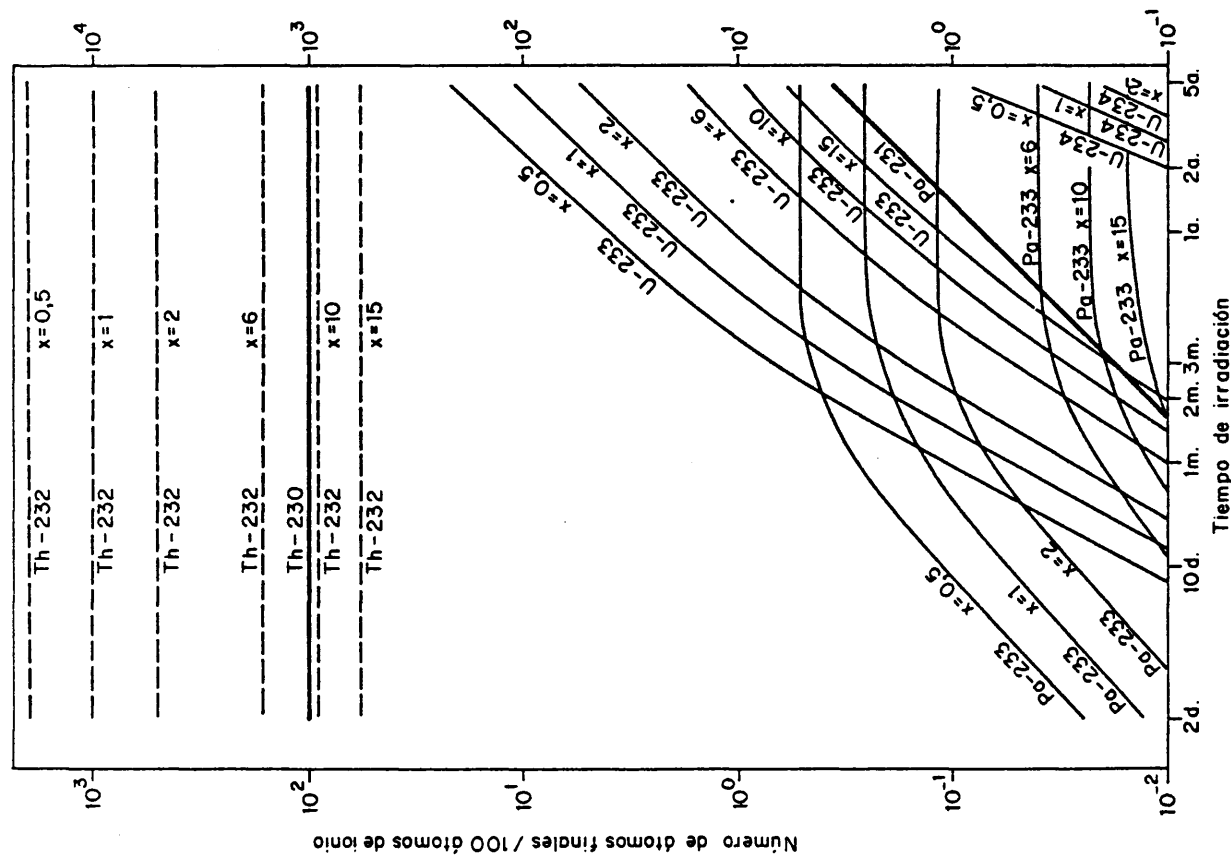


Figura 2.2. Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($0,5 \leq x \leq 15$)

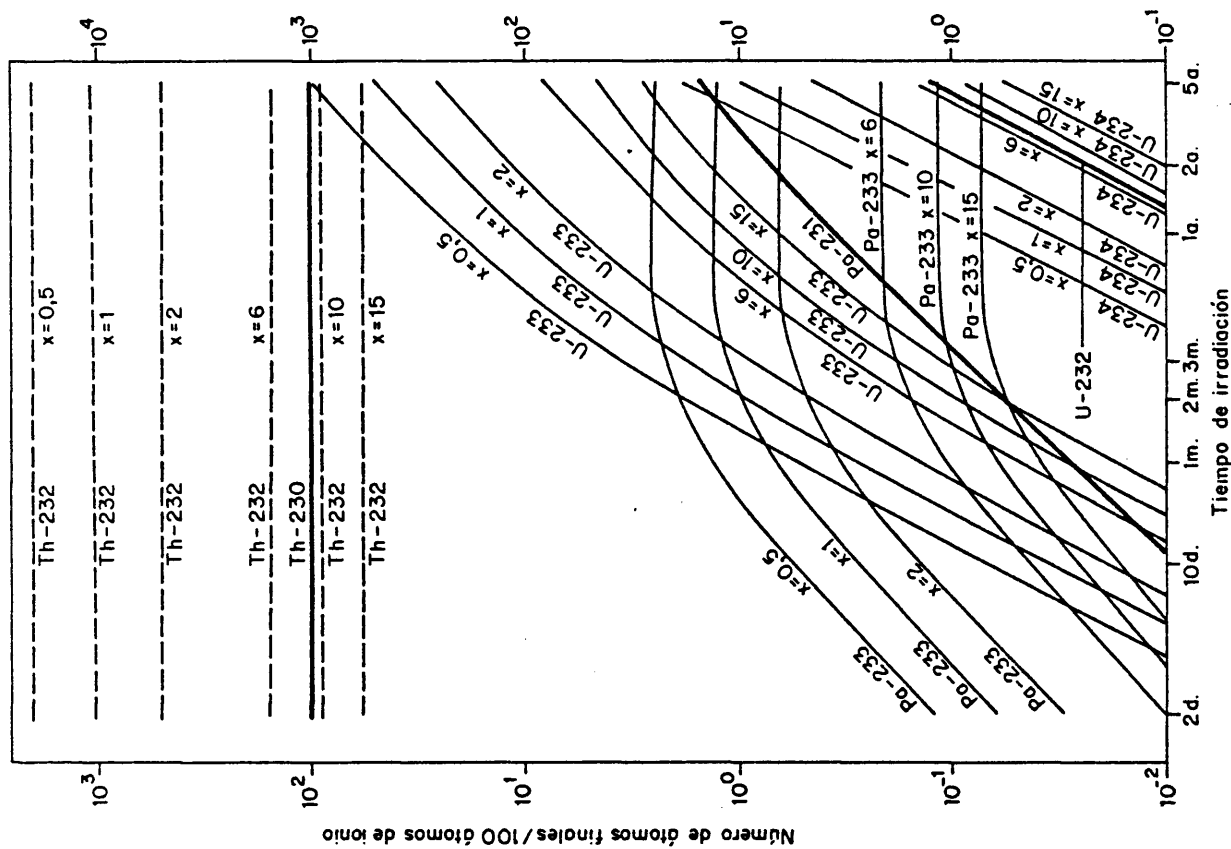


Figura 2.3. Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 5.10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($0,5 \leq x \leq 15$)

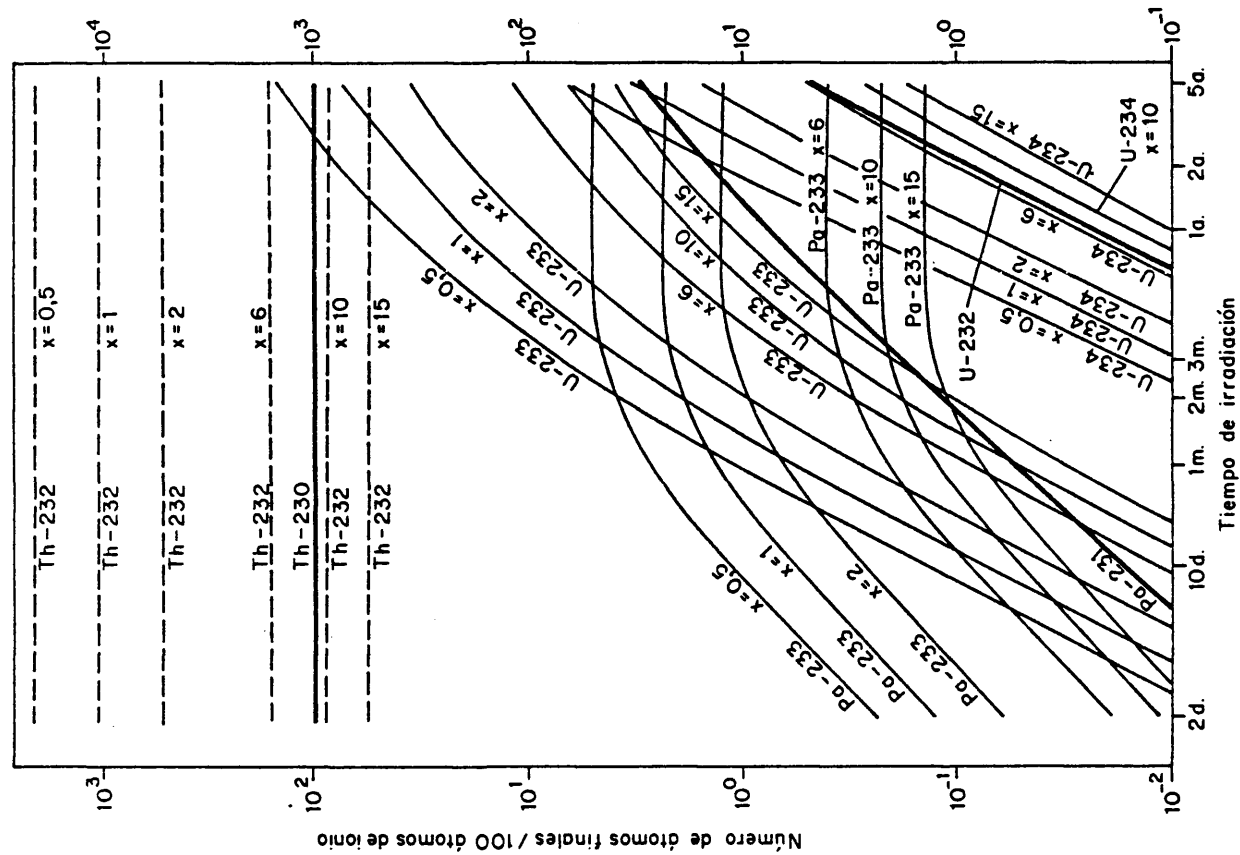


Figura 2.4. Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($0.5 \leq x \leq 15$)

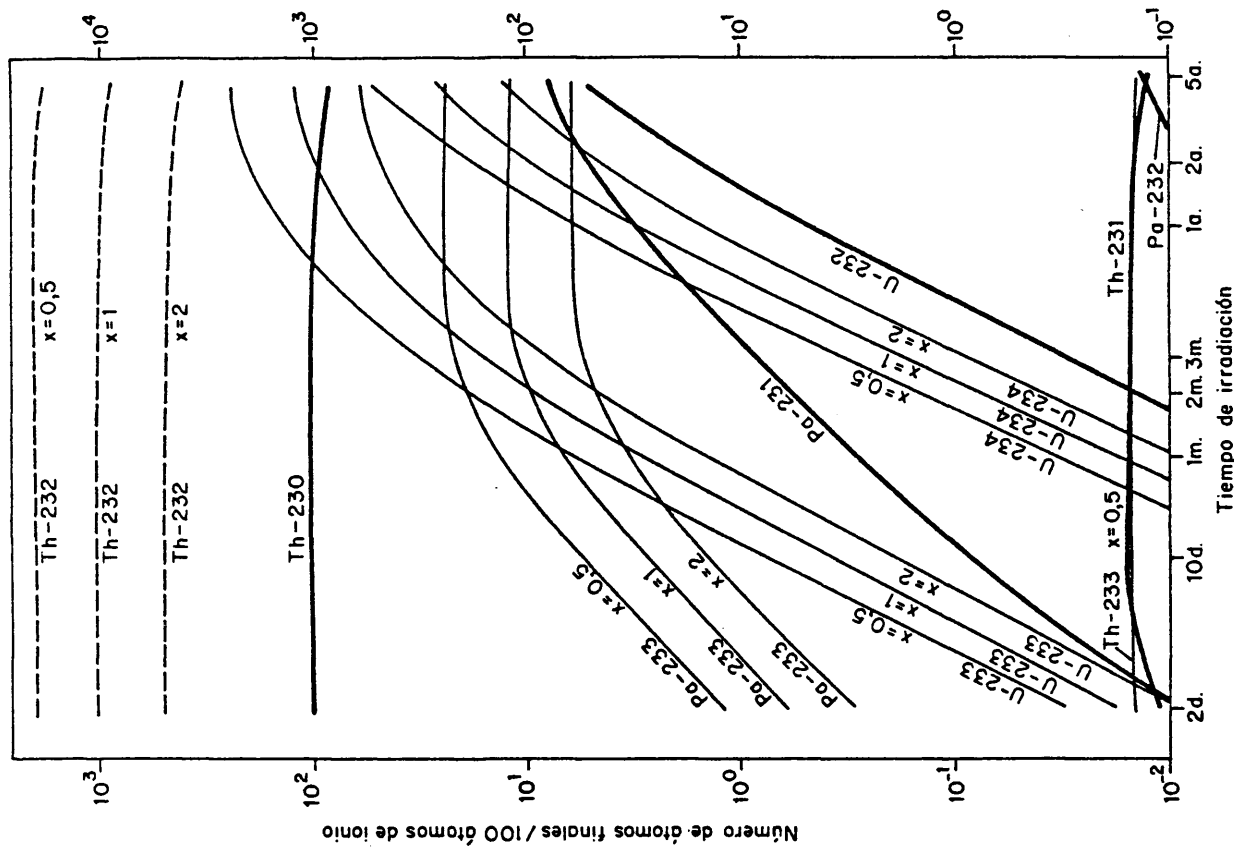


Figura 2.5(A). Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 5.10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($0.5 \leq x \leq 2$)

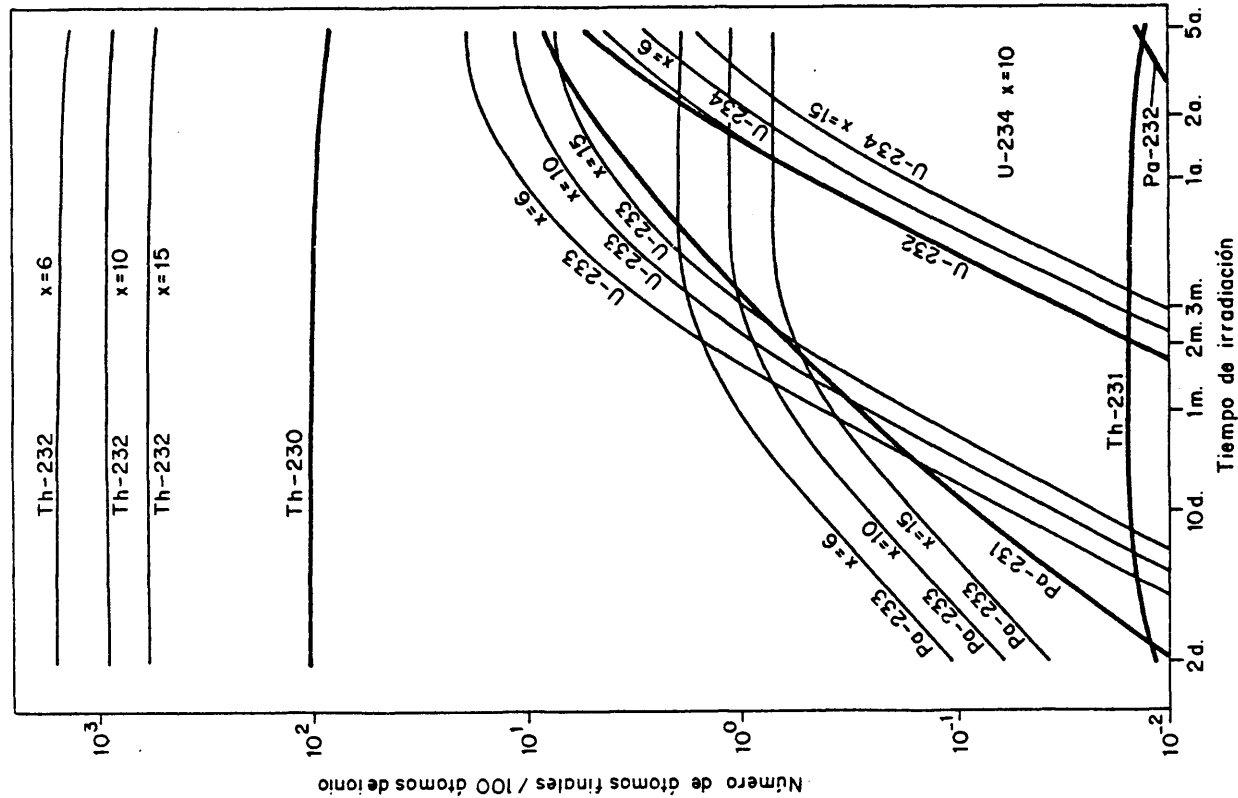


Figura 2.5(B). Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 5.10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($6 \leq x \leq 15$)

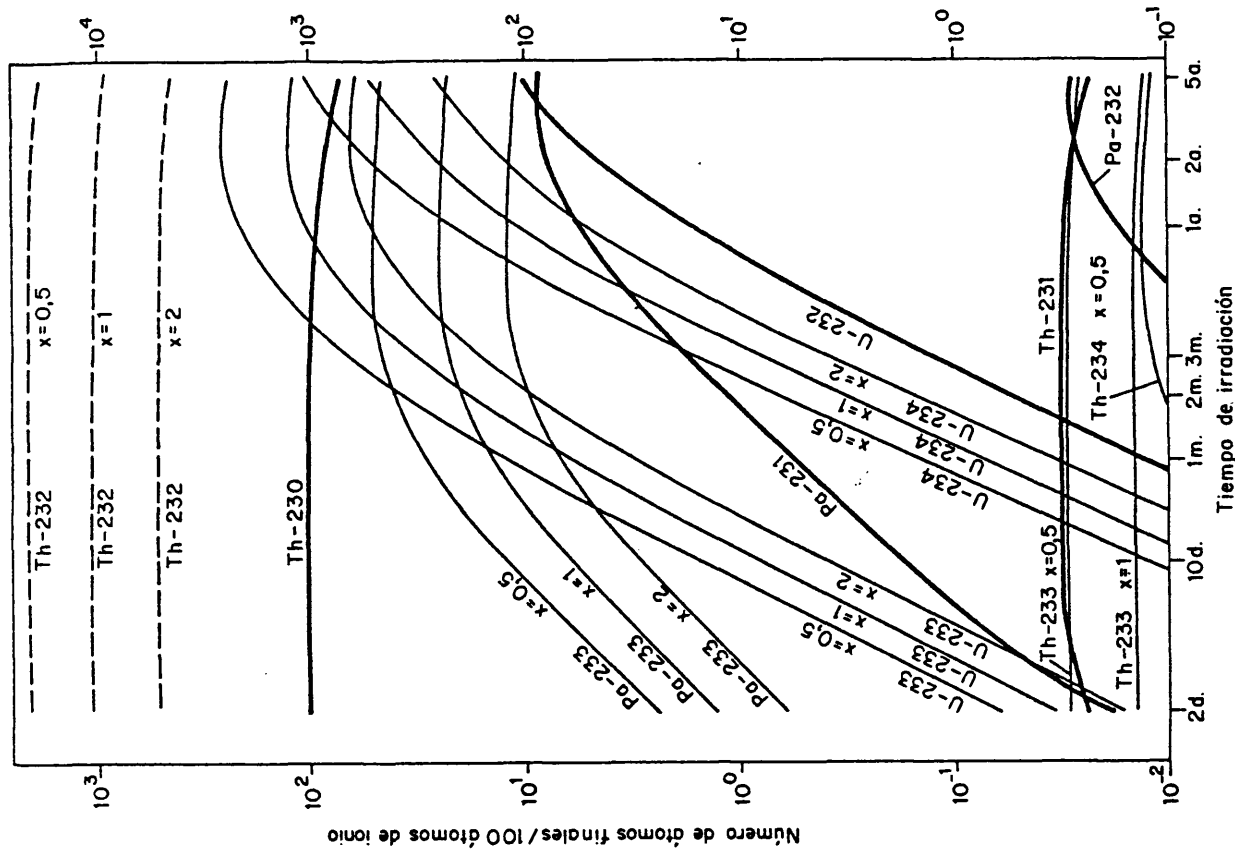


Figura 2.6(A). Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($0.5 \leq x \leq 2$)

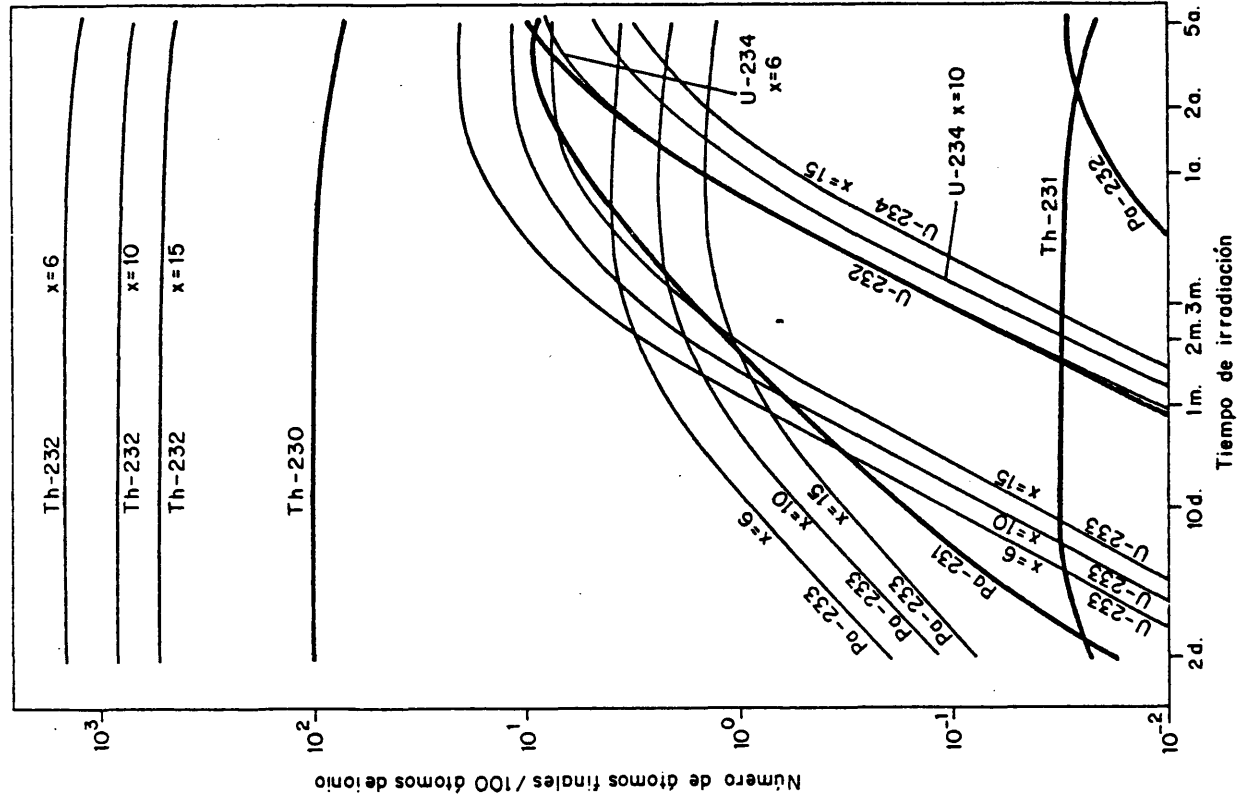


Figura 2.6(B). Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ torio-230 en torio 232, $x\%$ ($6 \leq x \leq 15$)

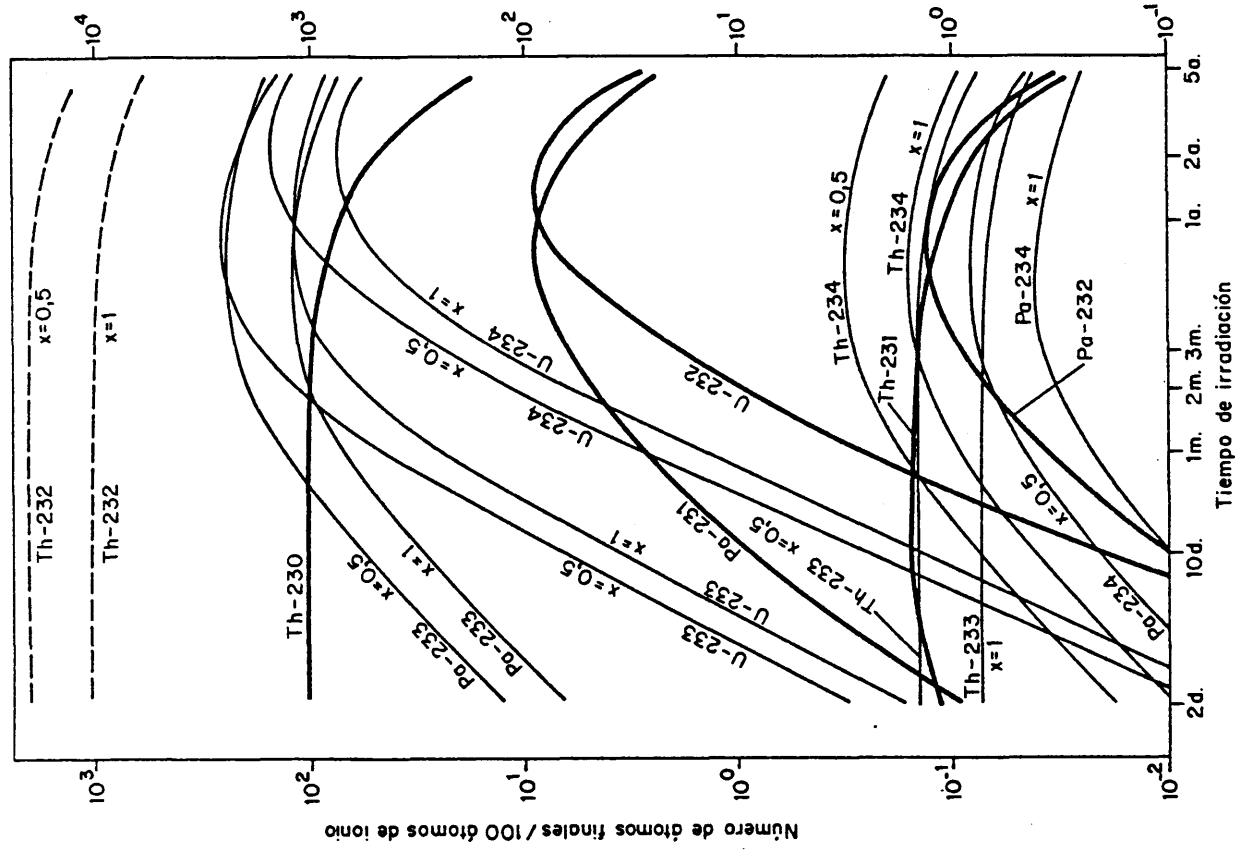


Figura 2.7(A). Generación de isótopos por irradiación torio-230/torio-232. $\phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($x=0,5; x=1$)

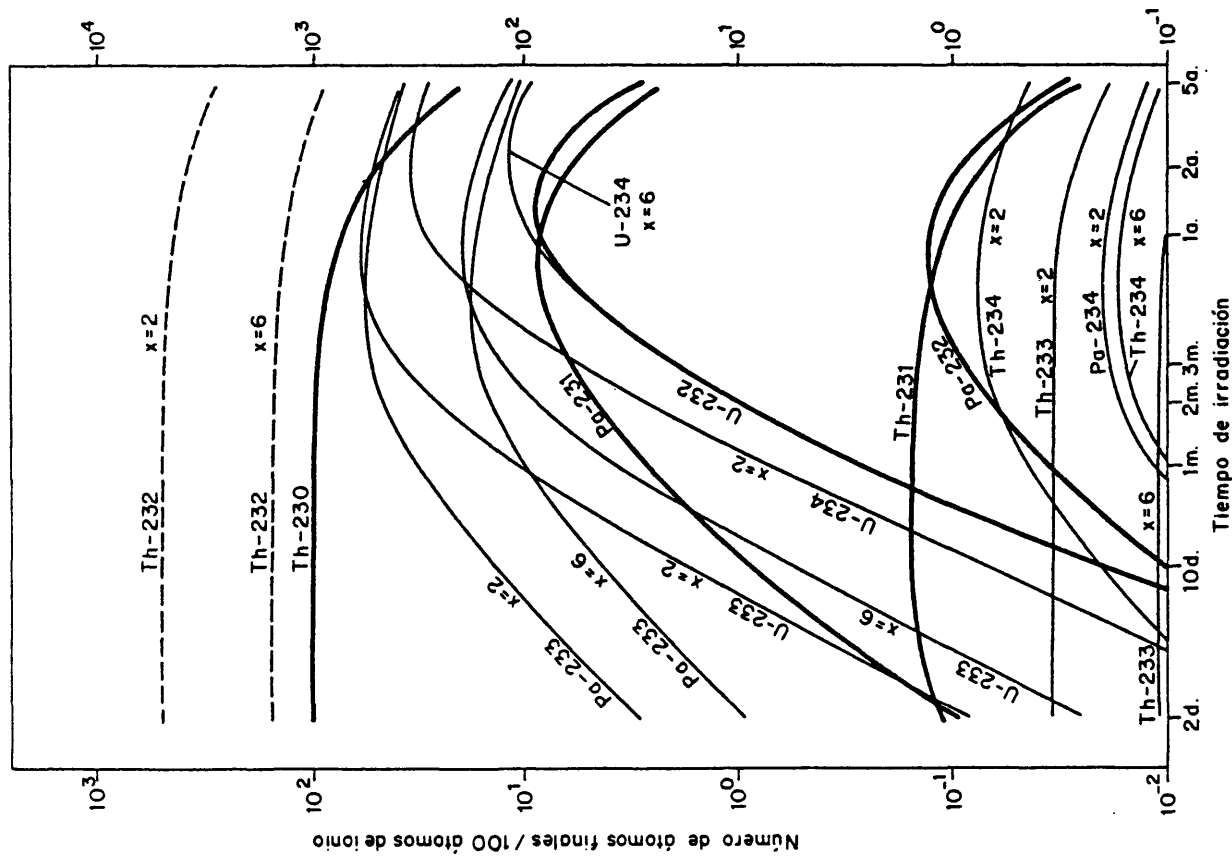


Figura 2.7(B). Generación de isótopos por irradiación de torio-230/torio-232. $\phi = 5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($x=2; x=6$)

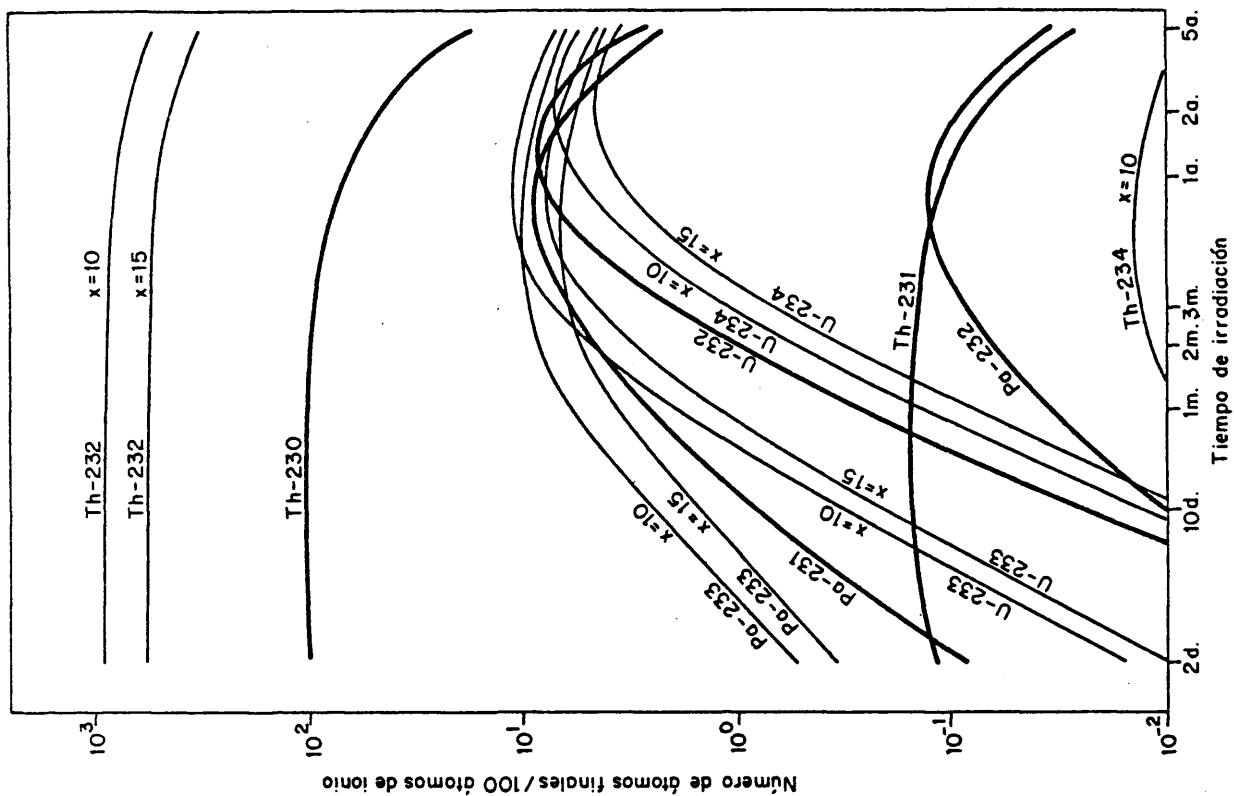


Figura 2.7(C). Generación de isótopos por irradiación torio-230/torio-232. $\phi = 5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ torio-230 en torio-232, $x\%$ ($x=10; x=15$)

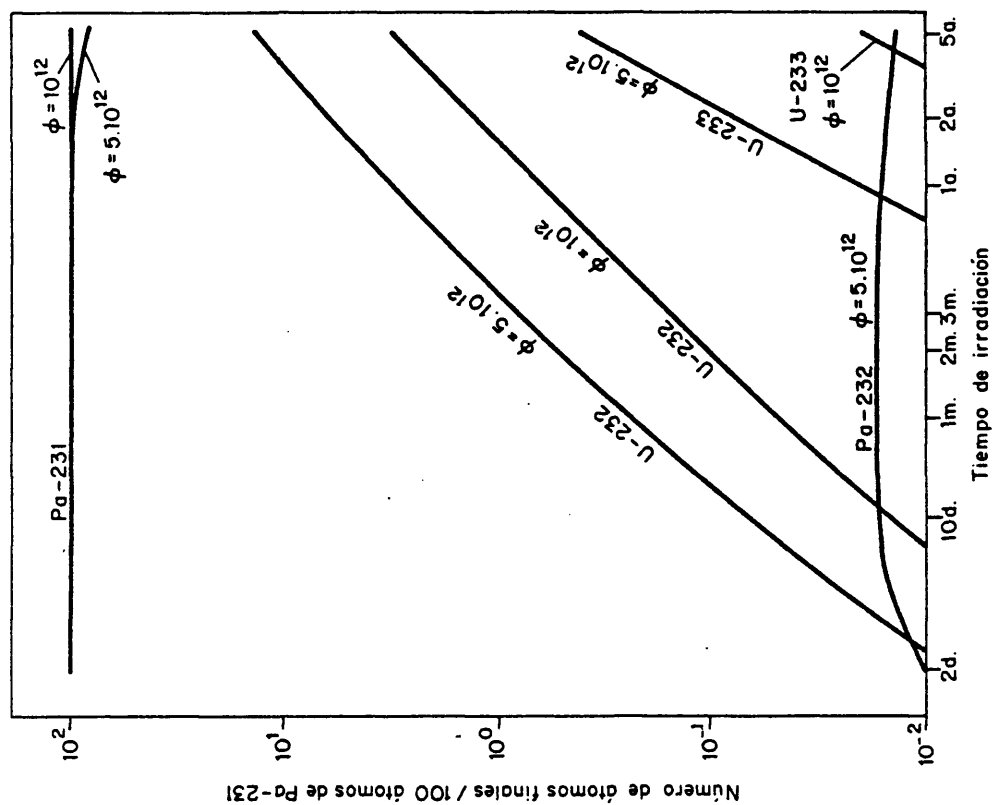


Figura 2.8. Generación de isótopos por irradiación de protactinio-231. $\phi = 10^{12}$ y 5.10^{12} n.cm $^{-2}$.s $^{-1}$

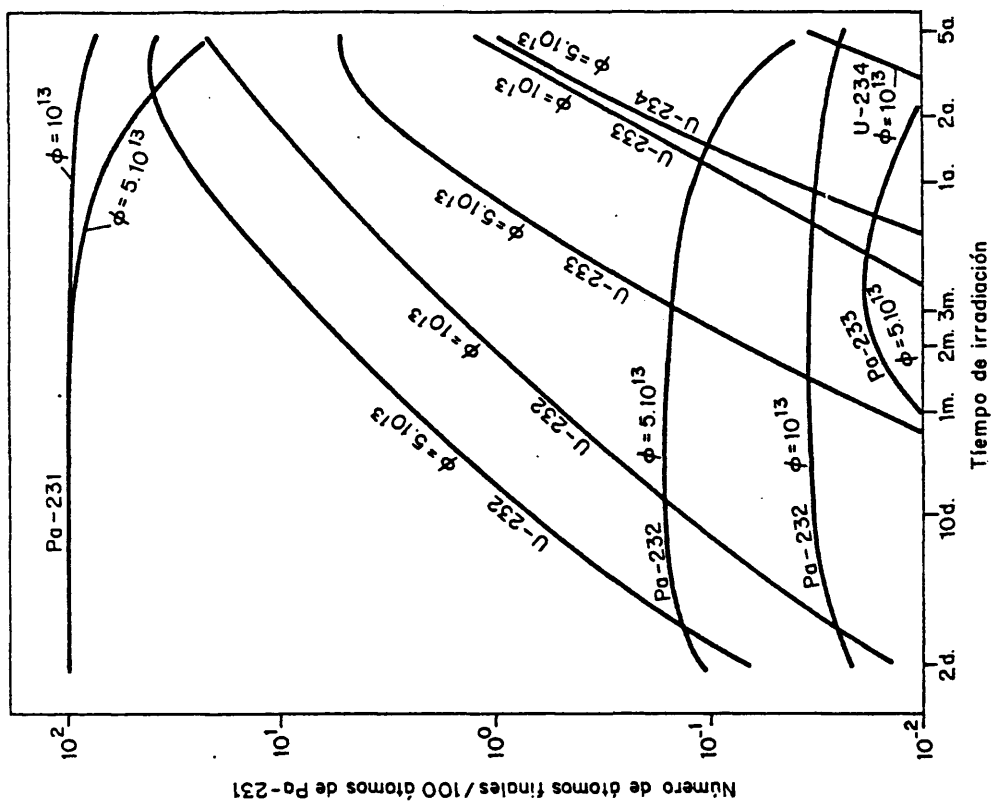


Figura 2.9. Generación de isótopos por irradiación de protactinio-231. $\phi = 10^{13}$ y 5.10^{13} n.cm $^{-2}$.s $^{-1}$

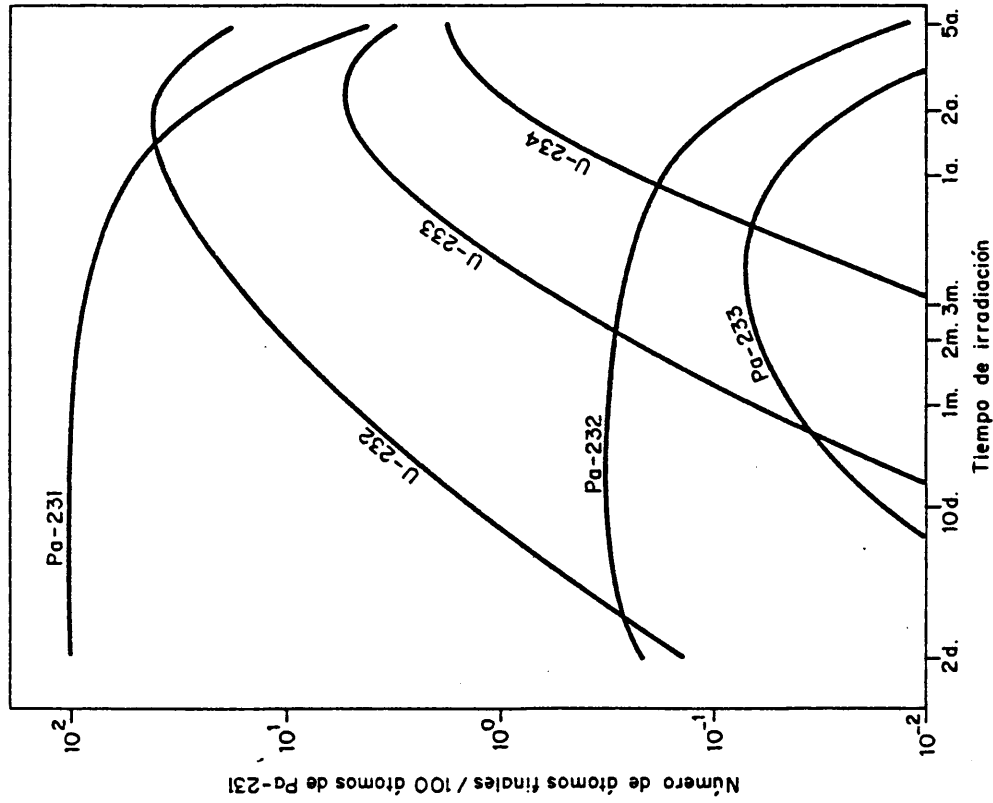


Figura 2.10. Generación de isótopos por irradiación de protactinio-231. $\phi = 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

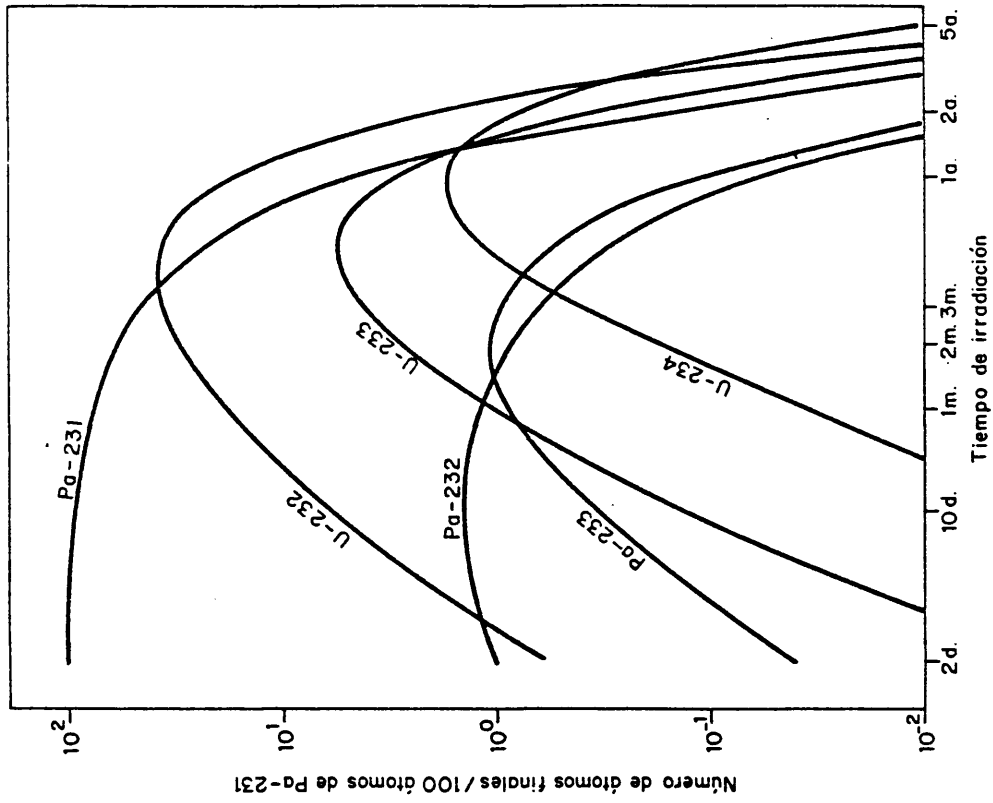


Figura 2.11. Generación de isótopos por irradiación de protactinio-231. $\phi = 5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

TABLA 2-3

Precios de la irradiación en el reactor BR-2 por posición ocupada

FLUJO (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	Precio en \$	
	Semana inicial (Presi)	Cada semana más (Precs)
5.10 ¹²	60	40
10 ¹³ a 5.10 ¹³	100	50
10 ¹⁴ a 5.10 ¹⁴	140	70

Para mayor claridad en la visualización de los resultados, las Figuras 2-5 y 2-6 se han subdividido en dos, serie A y serie B, la primera de las cuales corresponde a las abundancias isotópicas de ionio de 0,5, 1 y 2 %, mientras que la serie B recoge los datos para las restantes tres abundancias presentadas, 6, 10 y 15 %. Los resultados correspondientes a la irradiación de torio-230/torio-232 a un flujo de 5.10¹⁴ n.cm⁻².s⁻¹ (Fig. 2-7), se ha subdividido en tres gráficas A, B y C, cada una de las cuales contiene las curvas para dos abundancias isotópicas de ionio.

En todas las representaciones de las curvas de irradiación de torio, se ha seguido la siguiente nomenclatura: las curvas en trazo más grueso corresponden a los radionucleidos cuya acumulación no resulta afectada por la abundancia isotópica de ionio en el blanco de torio. Las curvas a trazos corresponden a representaciones con respecto al eje de ordenadas de la derecha de la gráfica y las de línea continua se refieren al eje de ordenadas de la izquierda de las figuras.

Además, en la Fig. 2-12 y Fig. 2-13, se resumen los resultados obtenidos respecto a la acumulación de protactinio-231 por irradiación de torio-230/torio-232, y a la acumulación de uranio-232 por irradiación de protactinio-231. Por otro lado, la Fig. 2-14 se refiere a la abundancia isotópica del uranio-232, en la fracción total de uranio obtenida en

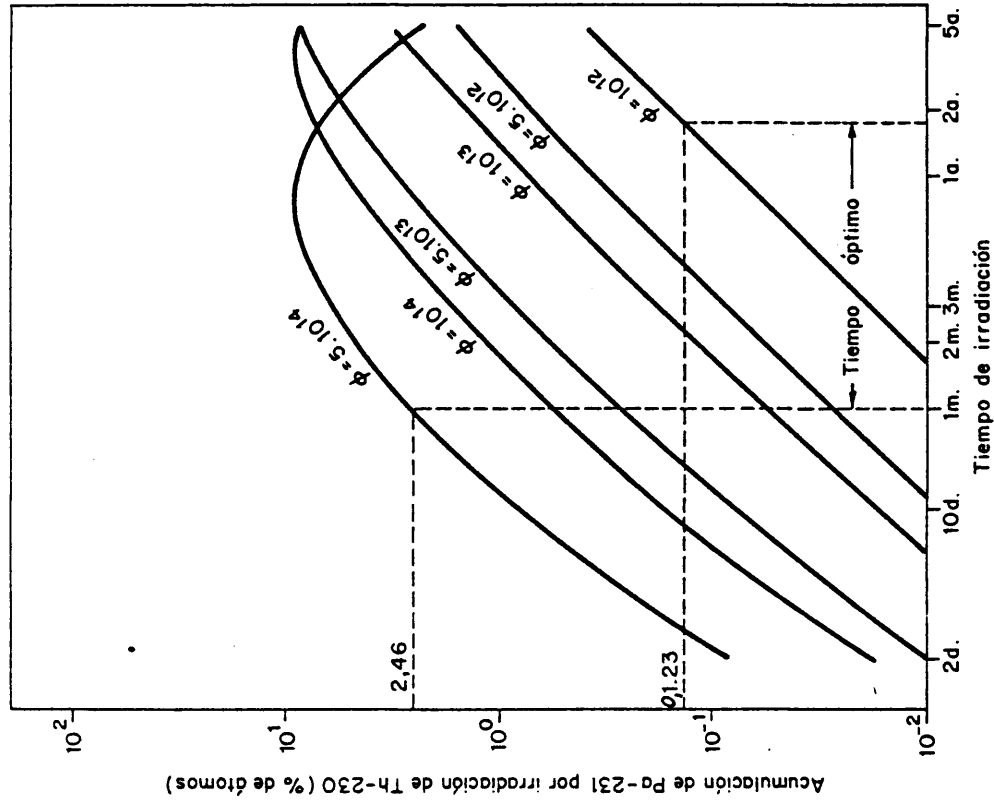


Figura 2.12. Acumulación de protactinio-231 por irradiación con neutrones de torio-230/torio-232

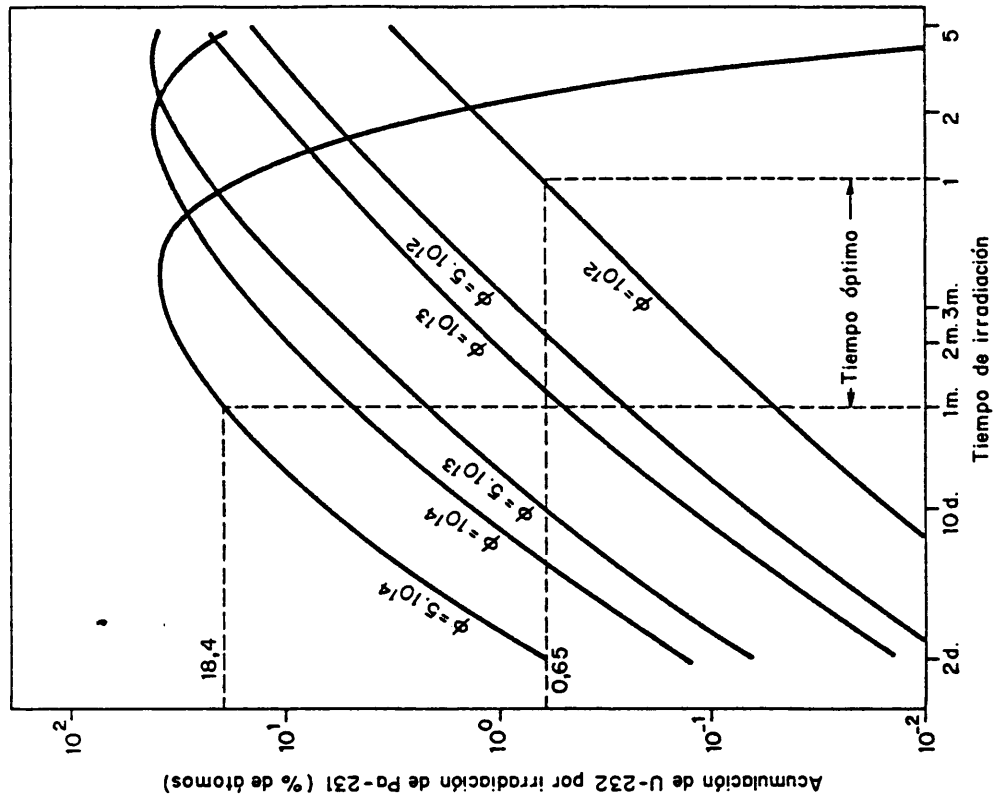


Figura 2.13. Acumulación de uranio-232 por irradiación con neutrones de protactinio-231

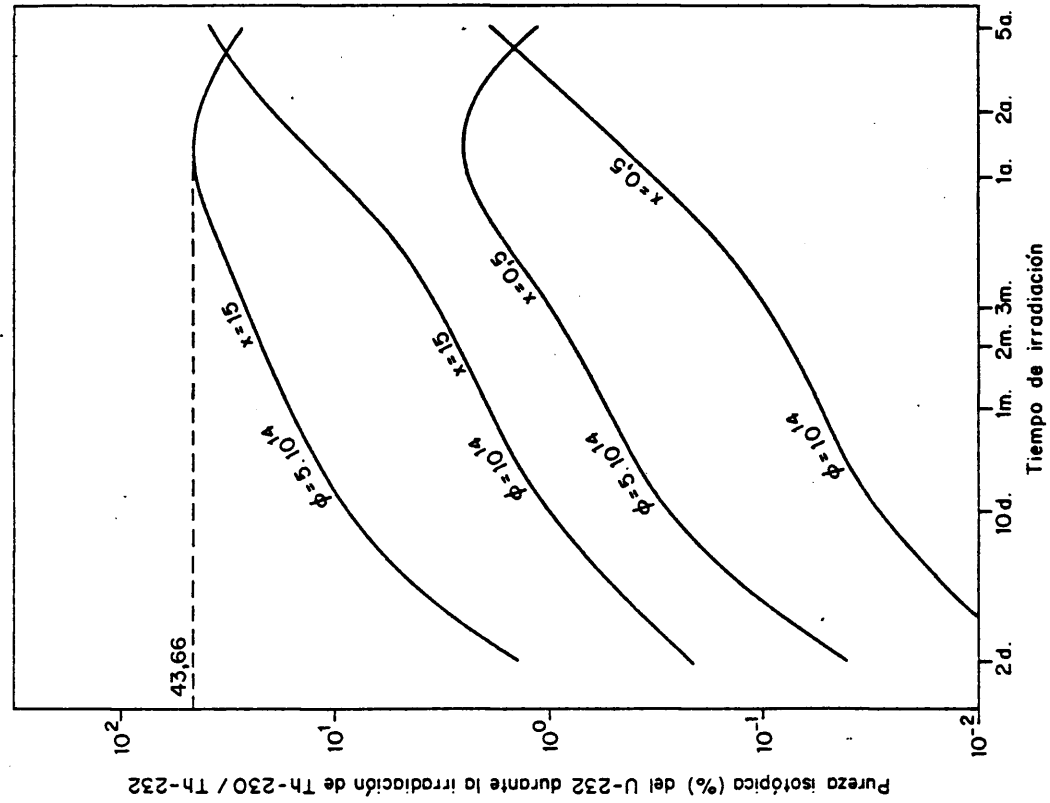


Figura 2.14. Abundancia isotópica de uranio-232 en la fracción de uranio obtenida en la irradiación de torio-230/torio-232 en las condiciones expresadas.

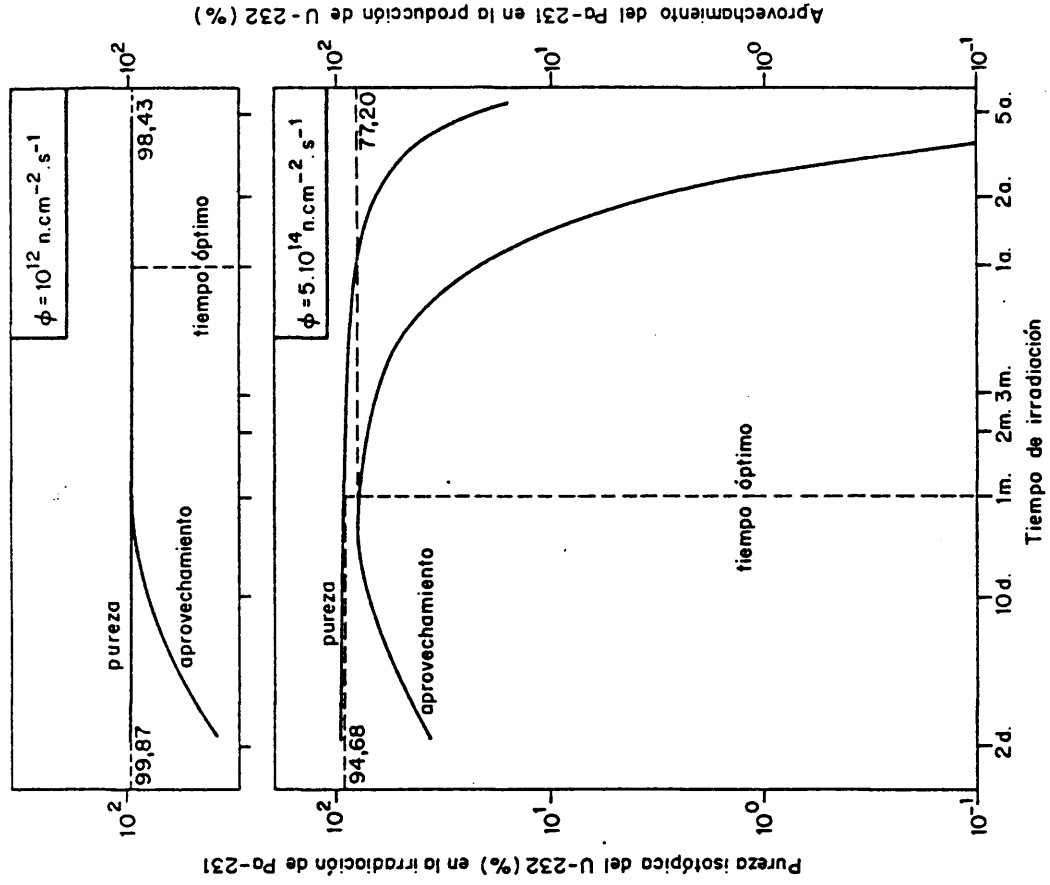


Figura 2.15. Abundancia isotópica de uranio-232 en la fracción de uranio obtenida en la irradiación de protactinio-231 en las condiciones expresadas y aprovechamiento del último

la irradiación de torio-230/torio-232; se han incluido solamente los datos para los dos flujos neutrónicos que producen mayor grado de transformación, y para las dos abundancias isotópicas de torio-230 en torio-232 extremas del intervalo considerado. En la Fig. 2-15 se representa la variación de la pureza isotópica de uranio-232 y del aprovechamiento del protactinio-231 en la producción de aquél por irradiación neutrónica del último.

- - -

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales utilizados

3.1.1. Reactivos, productos y equipos

REACTIVOS

Los reactivos químicos que se enumeran a continuación, excepto aquellos cuya procedencia se especifica expresamente, han sido suministrados por la Casa Merck (serie "pro-análisis" preferentemente).

1.- Inorgánicos

- Ácidos nítrico, clorhídrico, sulfúrico y fluorhídrico concentrados.
- Hidróxido sódico en lentejas y amónico concentrado.
- Ácido bórico (quím. puro) Probus.
- Ácido oxálico (quím. puro) Probus.
- Nitratos de plata y de torio.
- Yodato potásico.
- Carbonatos sódico y potásico.
- Nitrato de aluminio hidratado B.D.H.
- Fluoruro sódico (R.A.) Carlo Erba.

2.- Orgánicos

- Ácido cloroacético B.D.H.
- Alcohol etílico Carlo Erba.
- Acetona Carlo Erba.
- Alizarina S, J.R. Geigy S.A.
- Óxido de mesitilo (purísimo) U.C.B.
- Fenolftaleína.

PRODUCTOS

- Resina Dowex 1 x 8 (100-200 mesh) forma cloruro
- Papel de filtro "Selecta" banda azul.
- Óxido de torio de la calidad I; proviene de una partida de este material en estado pulverulento existente en la J.E.N. Fue sometido a

los siguientes análisis:

1.- Agua retenida

Se tomaron para las determinaciones muestras mantenidas durante 24 horas en un desecador con gel de sílice- Cl_2Ca . Los intervalos de temperatura considerados fueron $25-300^\circ\text{C}$, correspondiente al agua adsorbida (o de hidratación) y $300-1000^\circ\text{C}$ que corresponde al agua retenida por quimisorción sobre los puntos activos de la superficie del óxido de torio.

Las pérdidas de peso determinadas gravimétricamente fueron de 0,03 % para el intervalo de $25-300^\circ\text{C}$ y de 0,63 % para el intervalo de $300-1000^\circ\text{C}$; el agua total retenida por el óxido de torio es el 0,66 % del peso inicial.

2.- Pureza

Se ha efectuado la determinación de los macroconstituyentes por precipitación y gravimetría, vía oxalato, de soluciones de dicho óxido de torio. Los análisis conducen a una pureza de ThO_2 en la muestra del $(98,9 \pm 0,6) \%$.

Los microconstituyentes se determinaron por análisis espectrométrico semicuantitativo de emisión. Los resultados pueden verse en la Tabla 3-1 (1).

TABLA 3-1

Elementos traza en óxido de torio (I)

Elemento	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	V
ppm	100	10	<0,5	<20	4	50	15	<4	100	50	<20

La ausencia de otras impurezas a nivel significativo se comprobó por espectrometría γ con detector de $\text{Ge}(\text{Li})$ y analizador de 4000 canales de muestras de ThO_2 irradiado con neutrones; el análisis no permitió identificar otro producto de activación que el protactinio-233.

(1) Se agradece la colaboración de D^a R.M. Fernández por la realización del análisis.

3.- Granulometría

Para el análisis granulométrico del óxido de torio se utilizó el método de sedimentación usando como dispersante Calgón y agitación con Vibromixer durante 2 horas. El volumen de pipeta fue de 498,5 cm³ (2). Los resultados pueden verse en la Tabla 3-2.

TABLA 3-2

Granulometría del óxido de torio (I) empleado

<u>Tamaño (μm)</u>	<u>Fracción (%)</u>
< 2	21
2 a 5	10
5 a 10	48
10 a 20	18
20 a 35	3
< 35 (total)	100

4.- Superficie específica

Se especifica en el apartado 3.3.1.

EQUIPOS

Los equipos utilizados son los siguientes:

1. Detector de centelleo sólido con cristal del INa(Tl) de 2 x 2" con escala visual y control de tiempo de la casa Philips.
2. Cambiador automático de 50 muestras de la casa Philips con detector de pozo y cristal de INa(Tl) de 2 x 2" con impresora de resultados.

(2) Se agradece la colaboración del Grupo de Urania, de la División de Metalurgia de la JEN, por la realización del análisis.

3. Analizador multicanal Hewllett-Packard de 4032 canales con detector semiconductor de Ge(Li) conectado "off line" con una computadora de la misma casa de 16 K para el tratamiento electrónico de los datos.
4. Agitador de vasos de la casa Orto mod. nº 2 con reloj interruptor de corriente.
5. Horno de mufla eléctrico para temperaturas de hasta 1150°C, de la casa Investor mod. RE-366.
6. Agitador con placa de calefacción de la casa Ika-Combimag, mod. RTC.
7. Difractómetro vertical de rayos X, PW 1050/25 y cambiador automático de muestras PW 1170/00, tubo de rayos X de ánodo de Cu PW 2253/00 a 40 KV y 20 mA de trabajo con detector proporcional PW 1965/50.
8. Baño termostático Tamson Holland al cual se acoplan agitadores de vaso Metrom.
9. Baño termostático con bandeja oscilante Heron.
10. Homogeneizador Spex/Mill Mixer.
11. Juego de 8 tamices Sovirel de tamaños comprendidos entre 40 y 180 mesh.
12. Medidor de pH Beckman.

3.1.2. Preparación del trazador de protactinio-233

El protactinio-233 se ha obtenido por irradiación de $^{232}\text{ThO}_2$ en el tubo vertical del reactor JEN-1 en el cual se dispone de un flujo de 5.10^{11} n.cm⁻².s⁻¹. La irradiación se prolonga 24 horas y el cartucho se deja enfriar durante 10 horas antes de su manipulación.

El óxido de torio se disuelve por tratamiento prolongado en cápsula de Teflón con ClH (concentrado)/FH 0,03N a la temperatura de ebullición de la mezcla. Se lleva la solución a sequedad bajo lámpara infrarroja y se disuelve el residuo en ClH 12,5N-FH 0,03N. Esta solución se pasa a través de una columna de 10 ml de resina aniónica Dowex 1 x 8 (100-200 mesh) acondicionada y puesta a régimen.

En estas condiciones el torio no se retiene, por lo cual se aísla fácilmente del protactinio. La columna se lava con 50-100 ml de solución de ClH 12,5N-FH 0,03N; a continuación se eluye el protactinio con 50 ml de ClH 12,5N-FH 0,3N.

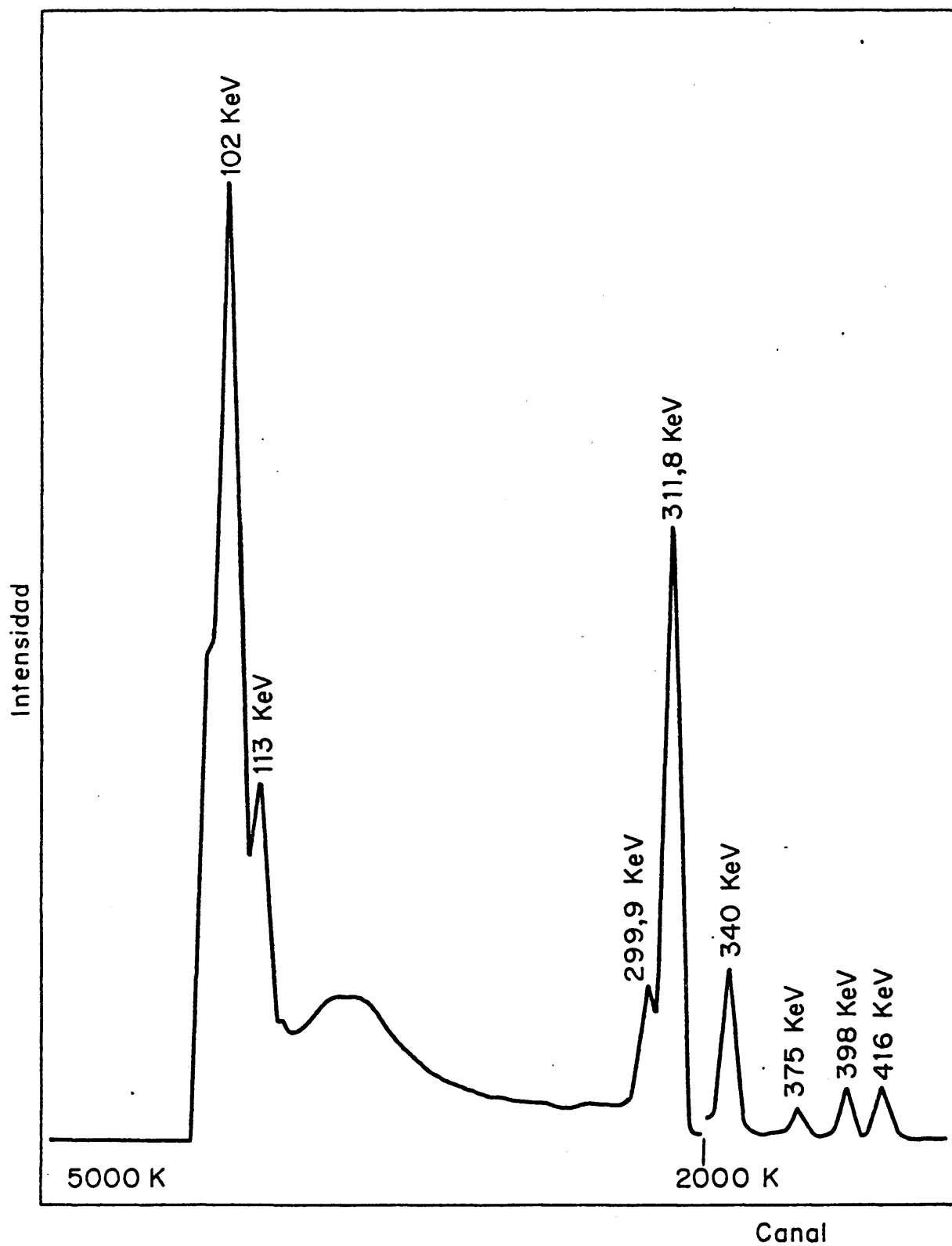


Figura 3.1. Espectro gamma del trazador de protactinio-233

3.1.2.1. Actividad y pureza del protactinio

La actividad del protactinio-233 se determinó por comparación con muestras patrón, medidas ambas bajo las mismas condiciones; la pureza se determinó por espectrometría gamma de alta resolución (Fig. 3-1). Los equipos empleados han sido los siguientes:

Equipo 1 - para el recuento total de muestras de actividad media.

Equipo 2 - para el recuento total de muestras de baja actividad y/o series muy extensas de medidas.

Equipo 3 - para medidas cuali-cuantitativas, y para resultados de alta precisión, tomándose como dato de comparación el pico de 311 KeV del protactinio-233.

3.1.3. Preparación de óxido de torio

Se ha preparado pequeñas cantidades de óxido de torio por precipitación de soluciones de torio en medio nítrico por adición de solución saturada de ácido oxálico (Kinoshita, Aoki, et al, 1965; Ikuta y Costa, 1969) o por adición de NH_4OH 2N.

En el primer caso, Ikuta y Costa (1969) encuentran que las condiciones óptimas de precipitación son las siguientes:

Temperatura de precipitación: $(60 \pm 4)^\circ\text{C}$

Concentración de ácido nítrico: $(3,1 \pm 0,3) \text{ N}$

Periodo de digestión: $(28 \pm 2) \text{ min.}$

En el segundo caso, el precipitado de hidróxidos se filtra y lava varias veces con agua desionizada; en estas condiciones el hidróxido de torio lleva adsorbidos iones nitrato, por lo cual se hace necesaria una nueva puesta en suspensión con NH_4OH 2N durante un periodo de tiempo comprendido entre 3 y 5 horas; finalmente, el precipitado se filtra y lava repetidas veces con agua desionizada y se seca a 110°C en una estufa (Ferguson et al, 1962).

En ambos casos se usó el equipo 4 para conseguir una precipitación adecuada y la transformación del oxa-

lato o del hidróxido en óxido de torio se realizó por calcinación durante 3 horas a 1000°C mediante el equipo 5.

Análisis de torio por el método gravimétrico

El método gravimétrico se basa en la precipitación de soluciones acuosas de torio (IV) por medio de la adición de una solución saturada de ácido oxálico o de álcalis (NH_4OH , NaOH principalmente) 2N, según los métodos señalados anteriormente al hablar de la preparación del óxido de torio.

3.2. Conversión del óxido de torio en tetrafluoruro

Como paso previo, se efectuaron ensayos de solubilización selectiva del tetrafluoruro de torio en soluciones nítrico-nitrato de aluminio; de dichos ensayos se eligió como reactivo más adecuado para la disolución del tetrafluoruro de torio la siguiente solución: NO_3H 0,1N- $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ 3,5N con la que se consigue un buen margen de confianza, fijándose las condiciones experimentales siguientes: agitación durante un máximo de 15 minutos y temperatura no superior a los 70°C.

3.2.1. Métodos analíticos

Cualitativo

Como paso previo a un estudio cuantitativo del grado de transformación del óxido de torio en tetrafluoruro, se han obtenido los diagramas de difracción de rayos X de patrones ThO_2 (I) y de $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, preparado este último precipitando una solución de nitrato de torio con ácido fluorhídrico y separando el precipitado a las 8 horas de su formación por centrifugación; por otro lado, se prepararon muestras en distintos grados de transformación, en la forma siguiente:

M 1 : (transformación total), por tratamiento de 1,652 g de ThO_2 (I) con 100 ml de FH 1N a temperatura ambiente durante 8 horas y agitación magnética.

M 2 a

M 6 : por tratamiento de 1,652 g de ThO_2 (I) con 100 ml de FH 1N a 30°C, y puesta en contacto de las fases con el equipo 9, durante tiempos comprendidos entre 30 min. y 2½ horas (intervalo entre cada muestra: media hora). La agitación se estableció en 30 v.p.m.).

M 7 : tratamiento de 1,652 g de ThO_2 de la calidad I con 100 ml de FH 1N puestos en contacto con el equipo 9 a la velocidad de 30 v.p.m., durante $2\frac{1}{2}$ horas a 30°C y posterior elevación a 50°C , hasta totalizar las 5 horas.

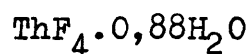
El análisis se efectuó con el equipo 7 utilizando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ de 1,54 Å de longitud de onda y filtro de Ni para la irradiación de portamuestras planos de 20 x 15 mm² de superficie, obteniéndose los difractogramas correspondientes a una velocidad del goniómetro de 1020/min. y 800 mm/h del registro gráfico, con rendija de divergencia de 1° , rendija de recepción de $0,2^\circ$ y rendija de dispersión de 1° (1).

En la Tabla 3-3 se dan los espaciados de los correspondientes compuestos torio/fluor/oxígeno/agua según Berry (1972) así como los índices de Miller de los planos de difracción correspondientes, mientras que en la Tabla 3-4 se dan los espaciados obtenidos para las muestras preparadas y para los patrones de óxido y de tetrafluoruro de torio.

(1) Se desea agradecer a D. A. Bayón de la División de Química y Medio Ambiente de la JEN, la realización de los análisis y su colaboración en la discusión.

Tabla 5-5
Espaciados de los compuestos de torio con oxígeno y/o flúor obtenido
en la bibliografía

ThO ₂ CUBICO (C.C.) a ₀ = 5,600			ThF ₄ ·nH ₂ O(0,5/2) ORTOROMBICO a ₀ = 8,73 b ₀ = 11,79 c ₀ = 14,53			ThF ₄ ·0,88H ₂ O ORTOROMBICO a ₀ = 7,98 b ₀ = 13,69 c ₀ = 7,39			ThOF CUBICO(C.C.) a ₀ = 5,685			ThO _{0,5} F _{2,5} /ThOF ₂ ORTOROMBICO a ₀ = 14,09 b ₀ = 4,049 c ₀ = 7,267		
dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	hkl	dÅ	I/I ₀	hkl
3,234	100	111	5,89	95	020	8,2	10	100	3,28	100	111	7,04	20	200
2,800	35	200	5,06	85	112	7,42	10	001	2,842	30	200	6,46	30	101
1,980	58	220	4,63)	(1)65	121	6,98	80	110	2,010	45	220	5,058	40	201
1,689	64	311	4,58)		022	5,47	100	101	1,975	60	311	4,010	10	010
1,616	11	222	4,37	85	200	4,54	100	030	1,641	6	222	3,948	10	301
1,400	8	400	3,94	100	211	4,30	10	121	1,421	2	400	3,630	100	002
1,284	26	331	3,74	20	202	4,01	100	220	1,306	5	331	3,525	70	001 400
1,252	17	420	3,68	95	004	3,97	100	130	1,272	10	420	3,512	80	102 210
1,1432	20	442	3,51	20	220	3,71	90	002				3,435	10	111
1,0779	19	511	3,44	20	123	3,59	10	012				3,229	30	202
0,9900	6	440	3,22	80	132	3,54	100	201				3,171	100	401
0,9465	18	531	3,13	85	213	3,49	10	131				3,162	100	211
0,9333	8	600	3,10	60	024	3,43	10	040				2,877	10	302
0,8854	14	620	2,95	20	040	3,37	10	102				2,830	10	311
0,8540	9	533	2,80	20	204	3,13	100	221				2,657	40	410 112
0,8441	9	622	2,73		042	3,12	90	041				2,626	10	501
			2,75	(2)20	141	2,67	10	300				2,531	50	402
			2,57	40	321	2,66	70	212				2,525	70	212
			2,53	20	224	2,62	40	310				2,497	50	411
			2,51	20	125	2,48	70	320				2,388	40	103
			2,373	20	215	2,45	70	151				2,350	40	600
			2,294	80	044	2,398	10	142				2,294	20	203
						2,341	10	232				2,227	10	502



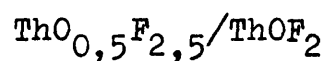
ORTOROMBICO

$$a_o = 7,98$$

$$b_o = 13,69$$

$$c_o = 7,39$$

$d\text{\AA}$	I/I_o	hkl
2,323	10	113
2,290	10	060
2,222	70	123
2,200	70	160
2,165	10	251
2,138	70	312
2,124	100	152
2,111	70	203



ORTOROMBICO

$$a_o = 14,09$$

$$b_o = 4,049$$

$$c_o = 7,267$$

$d\text{\AA}$	I/I_o	hkl
2,153	20	203
2,146	20	412
2,057	10	113
2,031	100	610
2,023	70	020
1,997	60	403
1,995	90	213
1,974	40	602
1,949	10	$\begin{matrix} 512 \\ 021 \end{matrix}$
1,929	10	121
1,903	10	313
1,879	10	221
1,839	10	503(3)
1,817	50	004
1,790	20	413(4)
1,774	100	612
1,768	70	022
1,755	30	$\begin{matrix} 420 \\ 122 \end{matrix}$
1,712	40	$\begin{matrix} 222 \\ 801 \end{matrix}$
1,706	70	$\begin{matrix} 421 \\ 721 \end{matrix}$
1,610	40	$\begin{matrix} 810 \\ 404 \end{matrix}$ (5)
1,579	30	422

(1) Valores calculados de un patrón compuesto.

(2) Valores del espaciado e índices no concordantes.

(3) Sólo en el ThF_2O

(4) Sólo en el $\text{ThO}_{0,5}\text{F}_{2,5}$

(5) En el $\text{ThO}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ es 1,614 Å

Espaciados obtenidos por difracción de rayos X

dÅ	I I _o	$\frac{o}{ThF_4 \cdot nH_2O}$	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
	ThO ₂ 99,9%	patrón	$\alpha=1$	$\alpha=0,005$	$\alpha=0,011$	$\alpha=0,024$	$\alpha=0,037$	$\alpha=0,157$	$\alpha=0,785$
7,37								(1)	si
7,25									si
7,08									si
5,90		100	si				si	si	si
5,09		21	si					si	si
4,62		15	si					si	si
4,37		11	si					si	si
3,95		31	si				si	si	si
3,68		31	si				si	(4)si	(4)si
3,51		6	(1)si						si
3,44		3							si
3,24	100			si	si	si	si	si	si
3,22		51	si					(2)	si
3,16								si	(2)
3,13		24	si						si
3,10		19	si					si	si
2,84	38			si	si	si	si	si	(3)
2,80		4	si					(2)	
2,73		8	si						si
2,57		5	si						si
2,53									si
2,51		6	(1)						si
2,38		(1)	si						si
2,30		12	si					si	si
2,16		31	si					si	si
2,13		10	si					(4)	si
2,05		13	si					(5)	si
2,01		18	si					(4)	si
1,98	46			si	si	si	si	si	si
1,97									si
1,95		(3)	(3)					si	si
1,90		10	si						si
1,86		6	si					si	si
1,83		5	si					(1)	si
1,78			si						si
1,74									si
1,69	39	10	si	si	si	si	si	si	si

$d\text{\AA}$	I/I_0	I/I_0	M1 $\alpha=1$	M2 $\alpha=0,005$	M3 $\alpha=0,011$	M4 $\alpha=0,024$	M5 $\alpha=0,037$	M6 $\alpha=0,157$	M7 $\alpha=0,785$						
	ThO ₂ 99,9%	ThF ₄ ·nH ₂ O patrón													
1,66	10	8	si	si	si	si	si	si	si						
1,61		5 (1) (1)	si						si						
1,55									si	si					
1,49									si	si					
1,46									si	si					
1,40	8	(1) (1) (1) (1) (1)		si	si	si	si	si	si						
1,38									si						
1,36									si						
1,35									si						
1,34									si						
1,28	12	(1)		si	si	si	si	si	si						
1,27									si						
1,26									si						
1,25	12	(1)		si	si	si	si	si	si						
1,23									si						
1,14	12	2		si	si	si	si	si	si						
1,11	11			si	si	si	si	si	si						
1,08									si						

- (1) Espaciado de muy baja intensidad, próximo al límite de sensibilidad del equipo.
- (2) No se aprecia en el difractograma por su interferencia con un espaciado mucho más intenso.
- (3) Espaciados que aparecen interferidos entre sí en forma de banda espectral.
- (4) Espaciado cuya altura (I/I_0) es superior, en más de un 5%, al del patrón.
- (5) Espaciado cuya altura (I/I_0) es inferior, en más de un 5%, al del patrón.

Cuantitativo

La determinación de la composición cuantitativa del residuo resultante del ataque del ThO_2 con HF se ha realizado mediante el procedimiento siguiente:

a) Determinación del flúor⁽¹⁾.

- 1.- Se pesan 3 muestras de 0,06 g de compuesto problema seco en sendas planchetas de platino.
- 2.- Se añade un gran exceso de mezcla equimolecular de CO_3Na_2 - CO_3K_2 .
- 3.- Se disgrega en llama calorífica.
- 4.- Se deja enfriar la pastilla formada y se vierte en un vaso de 250 ml de forma alta. A veces la pastilla toma una cierta tonalidad rosada, que no interfiere en el análisis.
- 5.- Se añaden al vaso unos 50 ml de agua desionizada y se tapa con un vidrio de reloj.
- 6.- Se disuelven los carbonatos y fluoruros por ebullición controlada para evitar posibles proyecciones.
- 7.- Una vez fría la solución, se filtra el residuo sólido (óxido de torio) con papel de filtro de poro pequeño.
- 8.- Se lava el filtrado 2 ó 3 veces con agua desionizada para arrastrar todo vestigio de solución.
- 9.- A la solución de filtrado se añaden dos gotas de solución acuosa de Alizarina S (5%).
- 10.- Se añade primero ClH (conc.) y después 1N hasta color amarillo del indicador.
- 11.- Se hierve la solución para la eliminación total del CO_2 .
- 12.- Para la conservación de la solución se añade NaOH 5N hasta basicidad (color violeta-rosa) y se guarda en frascos de plástico. Se ha observado que en estas condiciones puede mantenerse al menos 24 horas.

(1) Se desea agradecer la aportación de la Dra. M.L. Muñuera por la puesta a punto del método.

13.- El flúor se valora por el método del nitrato de torio, puesto a punto por Barrachina Gómez y Gasco Sánchez (1960), y que consiste en añadir $\text{ClH } 0,1 \text{ N}$ a la solución alcalina que contiene iones fluoruro hasta viraje de la Alizarina S a amarillo; se tampona la solución con 2 ml del ácido cloroacético- NaOH ($\text{pH} = 3,1$) y se valora con $(\text{NO}_3)_4\text{Th } 0,1 \text{ N}$ (titulado con $\text{FNa } 0,1 \text{ N}$, S.P.T.P.) hasta color rosado en el precipitado; el viraje no es excesivamente concluyente por lo que se recomienda el uso de una luz de color azulado y la comprobación frecuente del color del precipitado por cese de la agitación y decantación.

b) Determinación del torio en forma de fluoruro:

- 1.- Se pesan 3 muestras de 0,5 g del compuesto problema seco.
- 2.- Se convierten en vasos de 100 ml y se añaden 30 ml de solución $\text{NO}_3\text{H } 0,1 \text{ N}$ - $(\text{NO}_3)_3\text{Al } 3,5 \text{ N}$.
- 3.- Se mantiene durante 10-12 minutos en la placa calefactora de un agitador magnético a velocidad controlada. La temperatura de la solución debe mantenerse a alrededor de los 60°C .
- 4.- Se deja enfriar y se filtra el residuo insoluble con papel de poro pequeño.
- 5.- Se lava el filtrado 2 ó 3 veces con agua desionizada para arrastrar toda la solución.
- 6.- En el líquido de filtrado se efectúa una determinación de torio por gravimetría, vía oxalato.

c) Determinación del torio en forma de óxido.

- 1.- El residuo sólido procedente de b)-4, es el ThO_2 , que posee el compuesto inicial. Su proporción se determina gravimétricamente, previa calcinación.

d) Determinación del agua contenida

- 1.- Se hace por diferencia.

3.2.2. Resultados de la conversión

Se han efectuado varios experimentos de conversión del ThO_2 en ThF_4 por ataque con FH ; en todos ellos se ha empleado óxido de torio de la calidad I, realizándose el ataque en el equipo 8. Al término del mismo, el residuo

sólido se aisló por centrifugación, lavándolo tres veces con agua y finalmente con acetona y se dejó secar a la temperatura ambiente a fin de no modificar la composición, la cual se determinó mediante los métodos descritos en 3.2.1. En todas las tablas y gráficas se denomina α al tanto por uno de torio en peso, transformado de la forma óxido a la forma fluoruro.

Influencia de la cantidad presente de FH y de ThO₂

Se han realizado dos series de experimentos para evaluar el efecto de la variación de la concentración de FH y de la cantidad de ThO₂ puestas en juego, modificando, además de este parámetro, el volumen de la fase líquida. En todos los casos la velocidad de agitación ha sido de 2400 r.p.m., la temperatura de 30°C y la duración de cada experiencia 2 horas.

Los resultados se recogen en la Tabla 3-5; de los datos en ella contenidos se deducen los de la Tabla 3-6 que sirven a su vez, de base para la representación de la Fig. 3-2.

Influencia de la velocidad de agitación

En la Tabla 3-7 y en la Fig. 3-3 se recogen los resultados obtenidos en dos series de experimentos realizados con el equipo 8, con velocidades de agitación de 2400 y 1700 r.p.m., comprobadas con tacómetro, a 30°C y partiendo de 1,652 g de ThO₂ (I) en 100 ml de FH 1 N. Por otro lado, en la Tabla 3-4 y en la misma figura se resumen los resultados procedentes de otra serie hecha con el equipo 9 a 23 vueltas por minuto e iguales las demás condiciones (Cf. apartado 3.2.1.).

Influencia de la concentración de reactivos en la transformación.

2400 r.p.m.; 30°C; 2 h.

Condición constante	Condición variable.	$\frac{[FH]}{(eq/l)}$	α	Composición de la fase sólida final (moles)			
				ThO ₂	ThF ₄	FH	H ₂ O
1,652 g ThO ₂ (I)	100 ml	0,5	0,090	1,00	0,09	0,17	0,51
	FH 0,5 N		0,194	1,00	0,24	—	—
			0,275	1,00	0,36	—	0,70
	150 ml	0,5	0,359	1,00	0,56	—	0,87
	FH 0,5 N		0,402	1,00	0,67	—	0,40
			0,484	1,00	0,94	—	1,02
	200 ml	0,5	0,914	0,09	1,00	—	1,26
	FH 0,5 N		0,911	0,10	1,00	—	1,31
			0,953	0,10	1,00	—	1,02
100 ml FH 1 N	1,652 g	1,0	0,968	0,03	1,00	—	2,00
	ThO ₂ (I)		0,966	0,04	1,00	—	1,31
			0,954	0,08	1,00	—	1,00
	2,202 g	1,0	0,424	1,00	0,74	—	4,01
	ThO ₂ (I)		0,461	1,00	0,83	—	3,06
	3,303 g	1,0	0,255	1,00	0,34	—	0,84
	ThO ₂ (I)		0,260	1,00	0,35	—	0,95
	6,607 g	1,0	0,227	1,00	0,29	—	0,95
	ThO ₂ (I)		0,217	1,00	0,28	—	0,95
	13,213 g	1,0	0,152	1,00	0,18	—	0,81
	ThO ₂ (I)		0,158	1,00	0,19	—	0,72

TABLA 3-6

Influencia de la concentración de reactivos en la transformación. Resultados según el model

del núcleo decreciente

Vol. (ml)	ThO ₂		[FH] (moles/l)	[FH]/ρs	α	1-(1-α) ^{1/3}	1-3(1-α) ^{2/3} +2(1-α)
	Masa (g)	ρs (moles/l)					
100	1,652	6,26.10 ⁻²	0,5	8	0,19	0,068	0,013
150	1,652	4,17.10 ⁻²	0,5	12	0,42	0,166	0,074
200	1,652	3,13.10 ⁻²	0,5	16	0,93	0,588	0,63
—	—	—	—	—	—	—	—
100	13,213	0,5	1	2	0,15	0,053	0,008
100	6,607	0,25	1	4	0,22	0,079	0,018
100	3,303	0,125	1	8	0,26	0,095	0,026
100	2,202	8,34.10 ⁻²	1	12	0,44	0,176	0,082
100	1,652	6,26.10 ⁻²	1	16	0,96	0,658	0,729

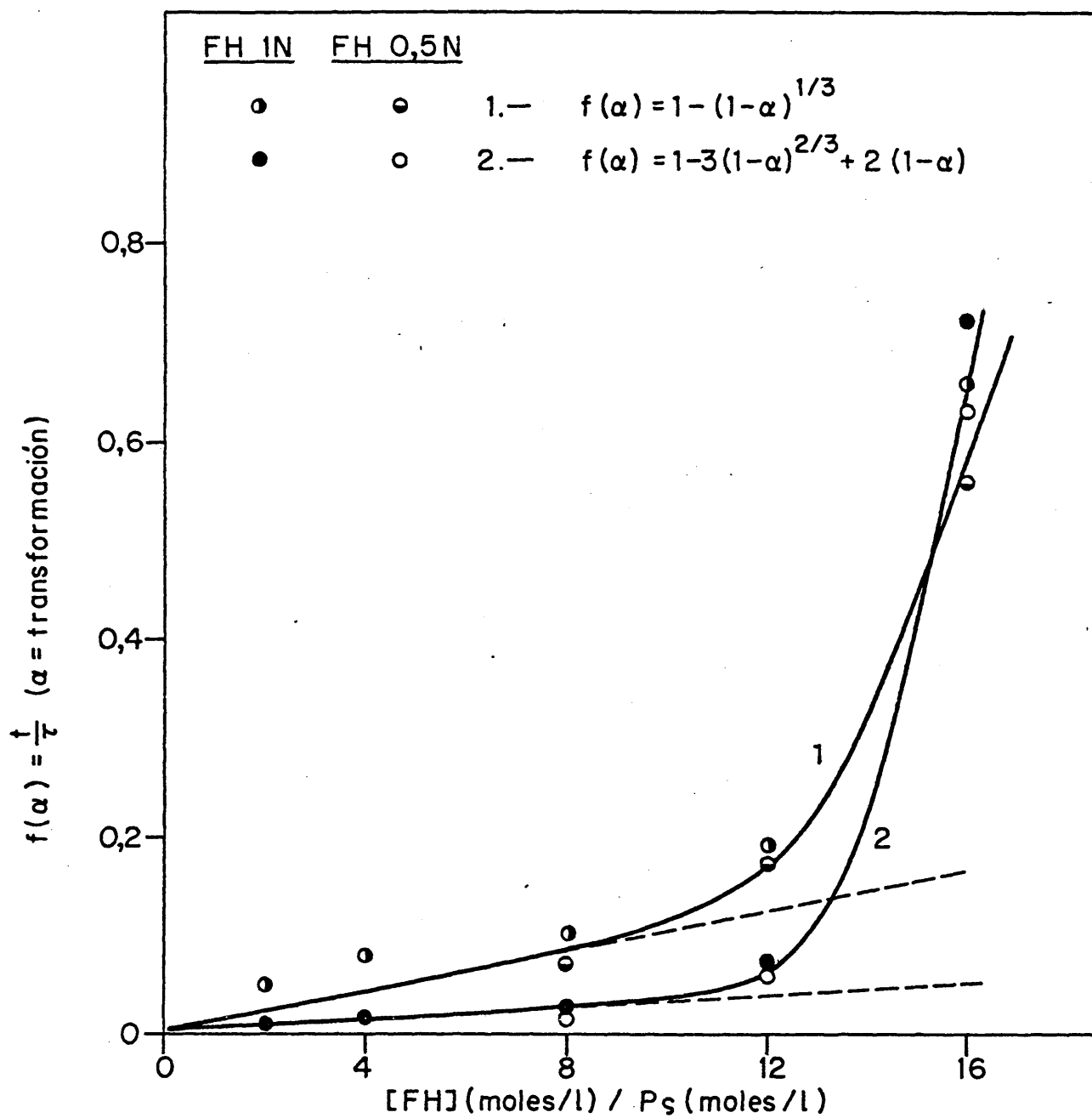


Figura 3.2. Relación entre la transformación del óxido de torio y la fracción molar de reactivos

1,652 g de $\text{ThO}_2(\text{I})$; 100 ml FH 1 N; 30°C

Tiempo (min.)	1700 r.p.m.					2400 r.p.m.				
	α	Composición de la fase sólida final (moles)				α	Composición de la fase sólida final (moles)			
		ThO ₂	ThF ₄	FH	H ₂ O		ThO ₂	ThF ₄	FH	H ₂ O
30	0,020	1,00	0,02	0,14	-	0,041	1,00	0,04	0,07	0,10
	0,018	1,00	0,02	0,16	0,02	0,023	1,00	0,02	0,18	0,13
	0,017	1,00	0,02	0,15	0,13	0,026	1,00	0,03	0,23	0,17
60	0,034	1,00	0,04	0,10	-	0,089	1,00	0,10	0,14	-
	0,043	1,00	0,05	0,11	-	0,075	1,00	0,08	0,37	-
	0,045	1,00	0,05	0,11	-	0,085	1,00	0,09	0,34	-
75	0,060	1,00	0,05	0,24	0,04					
	0,072	1,00	0,08	0,20	0,02					
	0,074	1,00	0,08	0,12	0,02					
	0,060	1,00	0,06	-	0,03					
	0,057	1,00	0,06	0,05	0,04					
	0,102	1,00	0,11	-	-					
90	0,135	1,00	0,16	0,03	0,21	0,377	0,62	1,00	-	1,12
	0,104	1,00	0,12	0,10	-	0,399	0,65	1,00	-	2,84
	0,127	1,00	0,15	0,05	-	0,325	0,50	1,00	-	1,40
	0,171	1,00	0,20	-	0,06					
	0,154	1,00	0,18	-	-					
	0,138	1,00	0,16	-	-					
105	0,190	1,00	0,24	-	0,43					
	0,164	1,00	0,20	-	0,29					
	0,173	1,00	0,21	-	0,40					
	0,321	1,00	0,29	-	-					
	0,250	1,00	0,32	-	0,24					
	0,249	1,00	0,32	-	-					
120	0,276	1,00	0,37	-	0,22	0,969	0,03	1,00	-	2,00
	0,289	1,00	0,39	-	0,55	0,967	0,04	1,00	-	2,00
	0,321	1,00	0,46	-	1,20	0,982	0,08	1,00	-	2,60

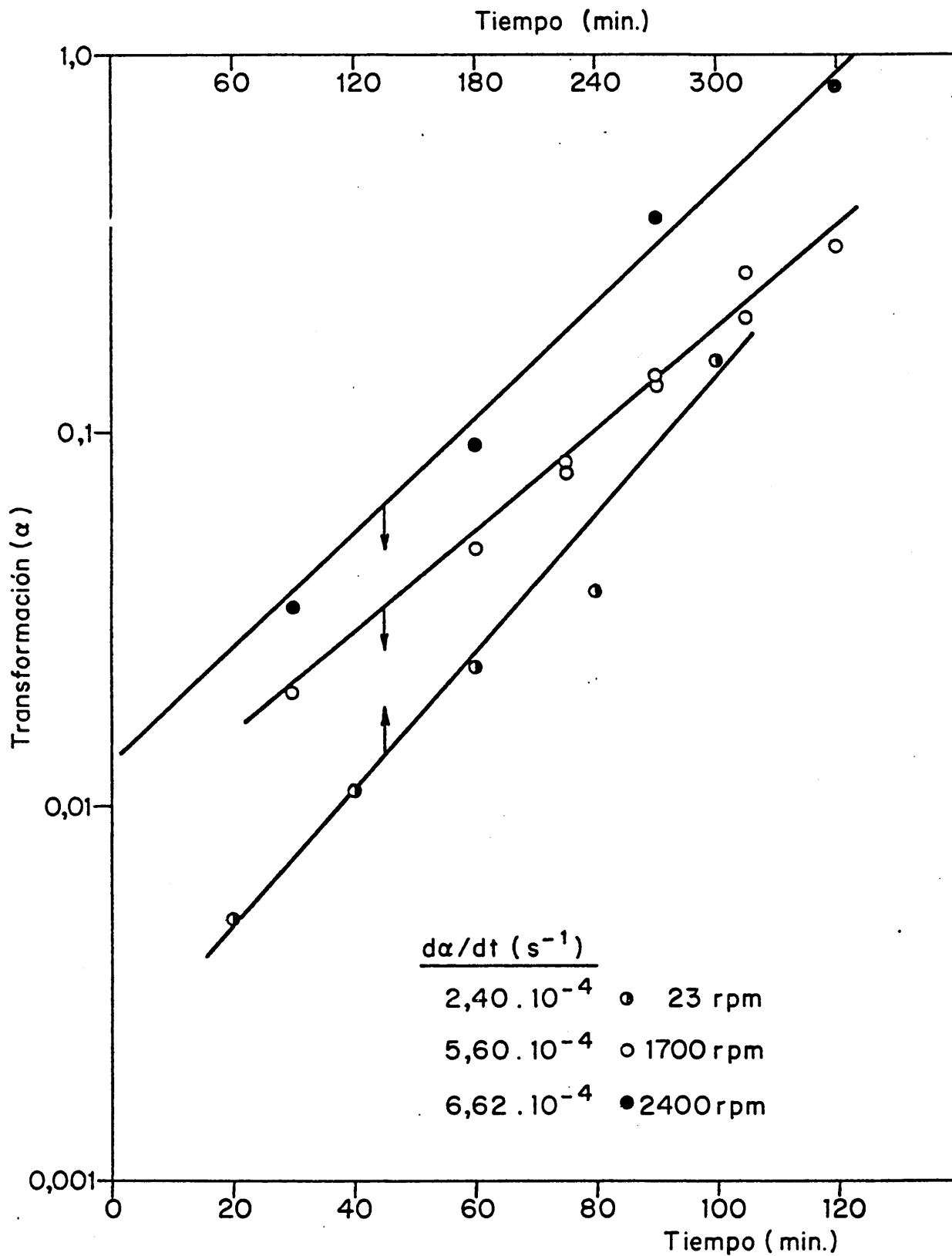


Figura 3.3.- Variación de la transformación con la velocidad de agitación entre las fases.

TABLA 3-8

Influencia de la temperatura en la transformación

0,826 g de ThO₂ (I); 50 ml de FH 5N; 50 v.p.m.

<u>Tiempo (min.)</u>	<u>Muestra</u>	<u>1 - α 40°C</u>	<u>1 - α 50°C</u>	<u>1 - α 60°C</u>
10	1	0,982	0,972	0,916
	2	0,987	0,982	0,959
30	1	0,966	0,899	0,827
	2	0,967	0,903	0,856
60	1	0,881	0,804	0,609
	2	0,880	0,777	0,620
90	1	0,826	0,653	0,431
	2	0,794	0,622	0,429
120	1	0,717	0,588	0,337
	2	0,725	0,579	0,338

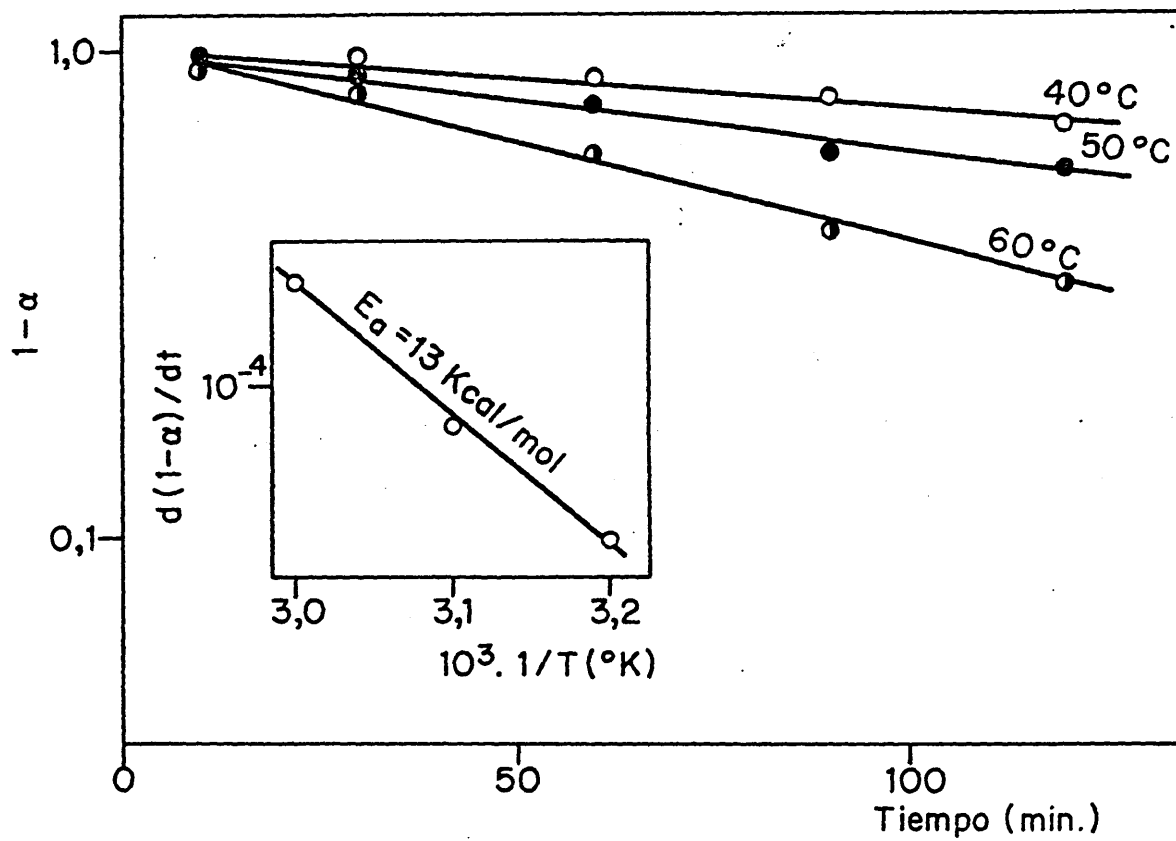


Figura 3.4.- Influencia de la temperatura en la transformación.

Energía aparente de activación.

Influencia de la temperatura

Dado que en condiciones de elevada agitación la reacción de transformación es relativamente rápida, se realizaron unas series experimentales utilizando para la agitación el equipo 9; en estas series no se realizó la determinación completa de la composición del residuo sólido por considerarlo innecesario, sino que se determinó exclusivamente el porcentaje, en peso, de torio soluble en medio nítrico-nitrato de aluminio, es decir, el tanto por ciento de transformación.

Para la realización de los experimentos se tomaron 0,826 g de ThO_2 (I) y 50 ml de ácido fluorhídrico 5 N, fijándose la velocidad de vaivén de la bandeja por tamuestras del termostato en 50 v.p.m. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 3-8 y en la Fig. 3-4. De la pendiente de las rectas de transformación se determinó la energía aparente de activación, la cual resultó ser de 13 Kcal/mol.

3.3. Lixiviación de protactinio-233 a partir de óxido de torio irradiado con neutrones

El material tratado en estas series experimentales ha sido óxido de torio de características variables con trazas, a nivel radioquímico, de protactinio-233 como producto sólido a lixiviar; la solución reactiva ha sido siempre ácido fluorhídrico en medio acuoso, ya que en experimentos de lixiviación con otros iones complejantes del protactinio, tales como el ión sulfato, se obtuvieron resultados negativos.

Para el estudio adecuado del proceso de lixiviación se debe considerar el cambio que experimenta la normalidad de una solución fluorhídrica, consecuencia de las pérdidas por evaporación, a lo largo de procesos que pueden prolongarse durante varias horas, aún manteniéndose la temperatura dentro de los límites comprendidos entre 20 y 60°C; todas aquellas series de datos en los que la temperatura experimental era igual o superior a 40°C se verificaron, bien en condiciones de hermeticidad, bien empleando refrigerantes de reflujo de tubo de teflón. En el primer caso, se logró la hermeticidad mediante el empleo de frascos de polivinilo de tapón a rosca; en el segundo caso, cuando esto no era posible por efectuarse la agitación con agitador magnético y corriente de aire, se realizó un control de la normalidad de soluciones fluorhídricas en condiciones simuladas de lixiviación a 50°C durante 5 horas; asimismo, se comprobó el error introducido por la toma de muestras de la disolución de lixiviación con cuentagotas de plástico de determinado modelo.

3.3.1. Preparación de matrices de óxido de torio-protactinio-233

Se han preparado siete tipos diferentes de matrices de óxido de torio-protactinio-233 en la forma siguiente:

MATRIZ TIPO A

Se prepara una solución del trazador de protactinio-233 en ClH 12,5 N - FH 0,3 N, según el método descrito en 3.1.2. De esta solución se toma un volumen dado, correspondiente a la actividad deseada, y se lleva tres veces a sequedad hasta vapores nitrosos con NO_3H (conc.) bajo lámpara infrarroja. Finalmente, se pone en solución en NO_3H (conc.).

Separadamente se disuelven de 20 a 25 g de ThO_2 de la calidad I en NO_3H (conc.) - FH 0,03 N, eliminándose los iones flúor por adición de ácido bórico sólido y posterior ebullición.

Se mezclan las dos soluciones con agitación, disminuyéndose la acidez por disolución con agua desionizada; para obtener los óxidos se utiliza la precipitación alcalina, procedimiento que ha sido descrito en el apartado 3.1.3. El óxido mixto así formado se pulveriza con mortero de porcelana; no se efectúa selección por tamaños.

MATRIZ TIPO B

Se irradia ThO_2 de la calidad I en el tubo neumático del reactor JEN-1 durante 10 minutos; se diluye en la relación 1:20 con ThO_2 (I), homogeneizándose la mezcla mediante el equipo 10, durante 10 minutos.

MATRIZ TIPO C

Se prepara exactamente igual que la B pero finalizando el proceso con una calcinación final del producto homogeneizado a 1000°C durante 3 horas.

MATRIZ TIPO D

Se prepara como la B pero irradiando óxido de torio de la calidad I previamente calcinado a 1000°C durante 3 horas y utilizando para la dilución óxido de torio de la calidad I, asimismo calcinado a 1000°C durante el mismo tiempo.

MATRIZ TIPO E

Se prepara óxido de torio por el método de precipitación alcalina, ya descrito en 3.1.3., irradiándose el tubo neumático del reactor JEN-1 y diluyendo en la proporción 1:20 con óxido de torio de idénticas características.

MATRIZ TIPO F

Es idéntica a la E, con la salvedad de que la calcinación del hidróxido de torio se efectúa a 800°C.

MATRIZ TIPO G

Es igual a la E, calcinándose el hidróxido de torio a la temperatura de 600°C.

Las matrices E, F y G se dividieron en dos porciones mediante el equipo 11; la primera para granulometría comprendida entre 40 y 180 mesh (420-80 μ m) y la segunda de granulometría inferior a 180 mesh (< 80 μ m).

La superficie específica de las muestras no irradiadas (sin protactinio-233) es la siguiente: (1)

- ThO₂ de la calidad I (< 30 μ m) : 13,6 m²/g (matriz B).
- ThO₂ de la calidad I (< 30 μ m) calcinado 3 h a 1000°C: 14,0 m²/g (matrices C y D).
- ThO₂ tipo E (< 80 μ m) : 5,5 m²/g.
- ThO₂ tipo F (< 80 μ m) : 9,4 m²/g.
- ThO₂ tipo G (< 80 μ m) : 10,1 m²/g.

3.3.2. Relación entre las reacciones de lixiviación y de transformación

Con el fin de determinar la correlación entre el grado de transformación del óxido de torio en tetrafluoruro y el de lixiviación de protactinio-233 por él soportado, se han efectuado experimentos en condiciones variables, determinando simultáneamente el tanto por ciento de actividad lixiviada y el porcentaje de torio que se ha transformado de la forma óxido a la forma

-
- (1) La determinación de la superficie específica se efectuó en el Departamento de Catálisis del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, al que se agradece su colaboración.

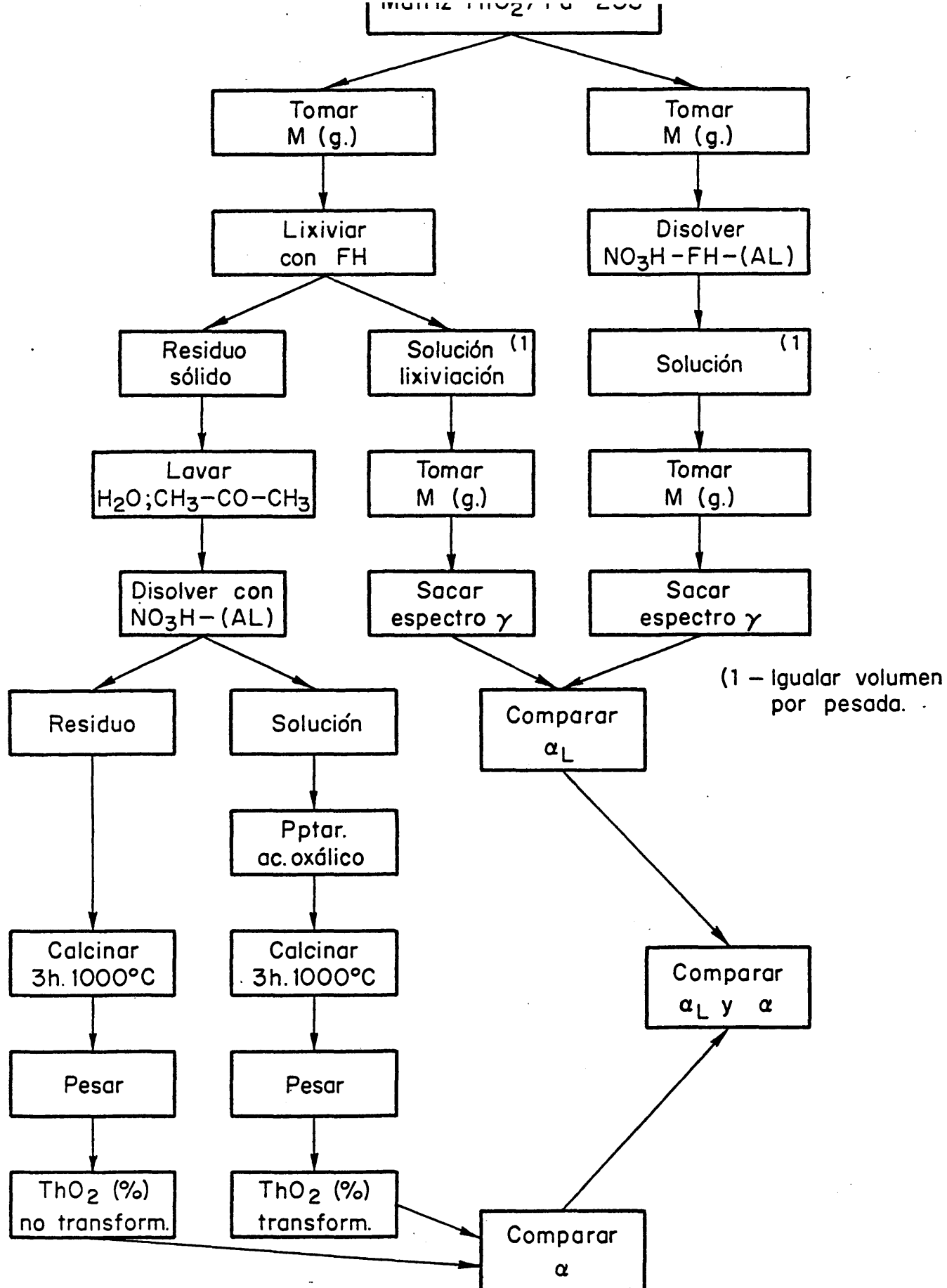


Figura 3.5. Diagrama de flujo para la obtención de los datos del grado de lixiviación en función del de transformación.

fluoruro; el esquema operativo que permite la obtención de los datos puede verse en la Fig. 3-5.

Se realizó una serie entera de datos, tomando como base muestras de 0,826 g de matriz de torio y protactinio tipo B y 50 a 100 ml de ácido fluorhídrico 1 N. Los tiempos de lixiviación estuvieron comprendidos entre 15 y 120 minutos, y las temperaturas prefijadas fueron 30 y 50°C. La variación de las condiciones experimentales permite abarcar todo el intervalo de transformación y lixiviación posibles; la puesta en contacto entre las fases se realizó con el equipo 8 a una velocidad de 2400 rpm.

Posteriormente se repitieron las experiencias utilizando la matriz F en sus dos granulometrías: F1 (420-80 μ m) y F2 (<80 μ m).

Es conveniente resaltar que estas dos series exigen la operación a condiciones notablemente más drásticas (50°C, FH 5,7 y 10 N y tiempos comprendidos entre 150 y 480 min.), para alcanzar índices de reacción parecidos, tanto de transformación como de lixiviación, a los obtenidos con la matriz B.

En la Tabla 3-9 y en la Fig. 3-6 pueden verse los resultados obtenidos; en todos los gráficos y tablas se denominará α_L al tanto por uno de actividad de protactinio-233 lixiviada.

TABLA 3-9

Relación entre el grado de lixiviación y el de trans-
formación. Condiciones variables

MATRIZ B		MATRIZ F2		MATRIZ F1	
α	α_L	α	α_L	α	α_L
0,020	0,025	0,270	0,285	0,115	0,098
0,078	0,026	0,272	0,282	0,120	0,141
0,088	0,047	0,312	0,319	0,244	0,249
0,096	0,045	0,345	0,405		
0,160	0,088	0,385	0,416		
0,333	0,214	0,505	0,538		
0,394	0,256				
0,484	0,428				
0,597	0,614				
0,633	0,644				
0,688	0,727				
0,709	0,820				
0,779	0,850				
0,747	0,864				
0,854	0,920				
0,974	0,932				

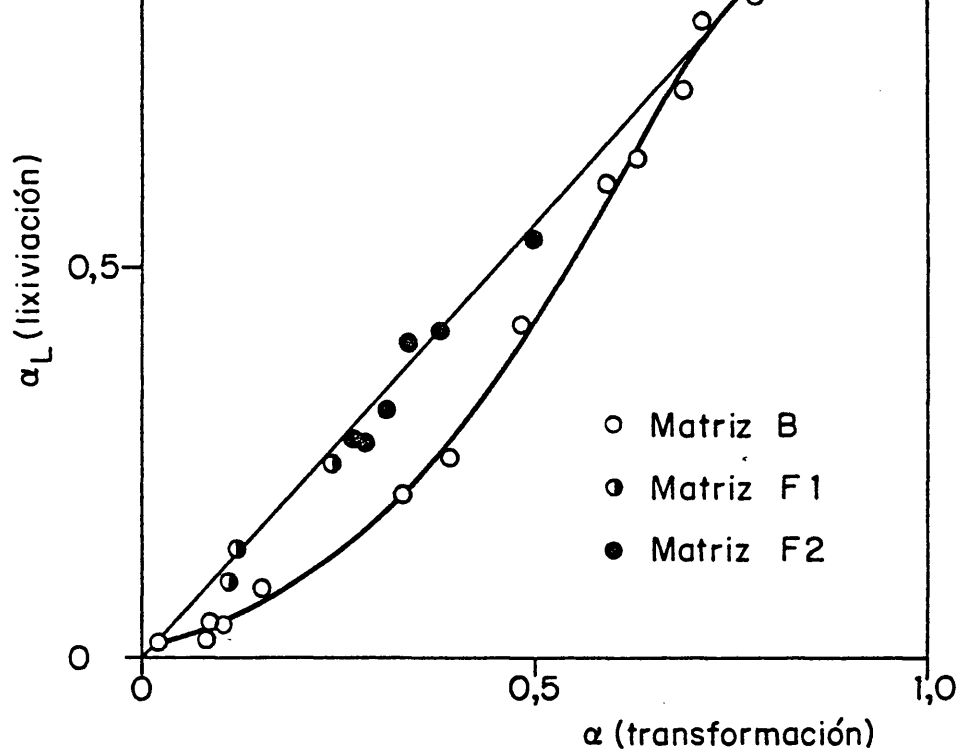


Figura 3.6. Relación entre el grado de lixiviación del protactinio-233 y el de transformación del óxido de torio en tetrafluoruro.

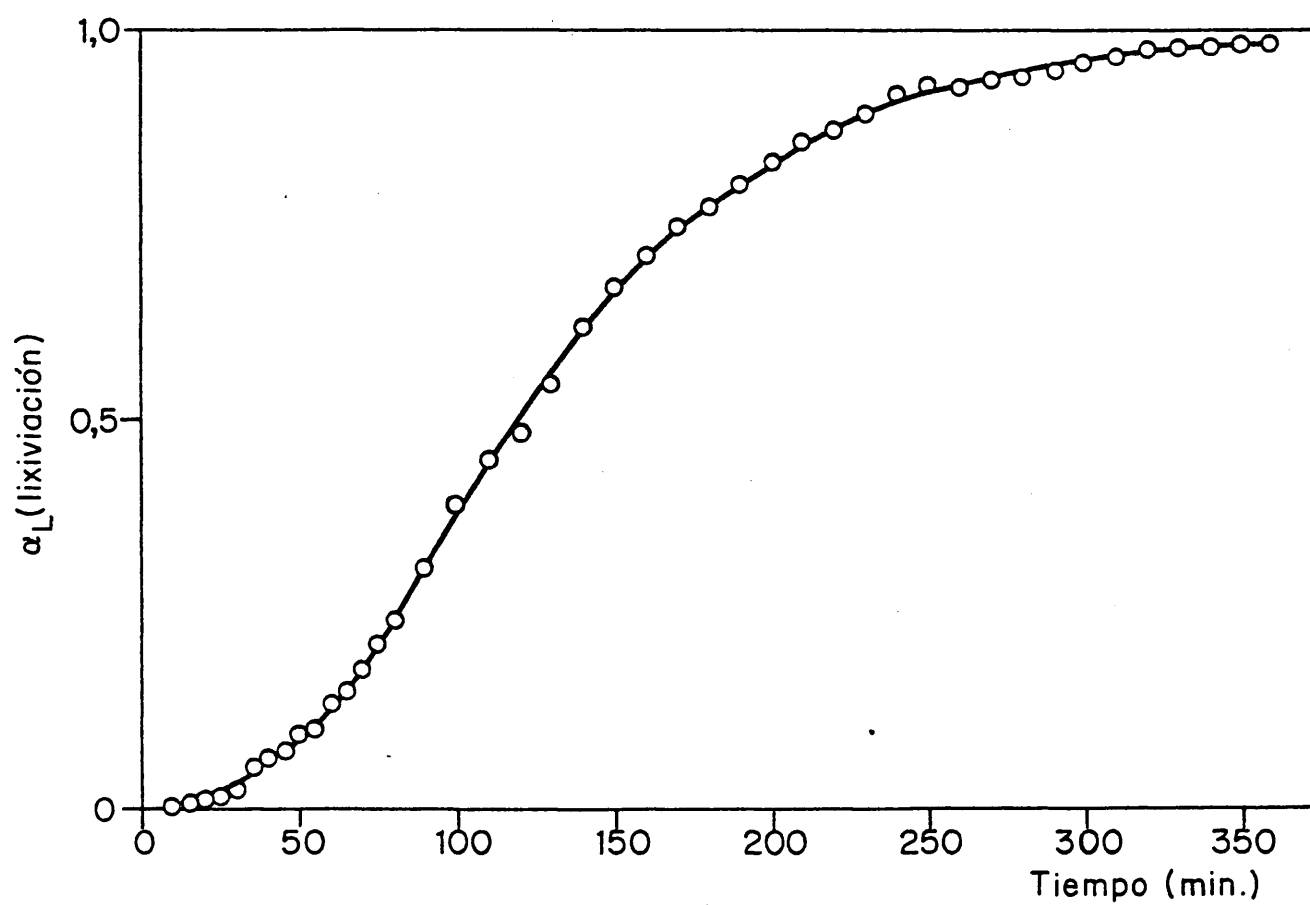


Figura 3.7. Curva de lixiviación total

3.3.3. Estudio previo de la reacción de lixiviación

Se tomaron muestras de 0,100 g de matriz tipo A y 100 ml de solución de ácido fluorhídrico; cada uno de los datos aportados en estas series cualitativas proviene de una muestra independiente.

La solución de lixiviación se separa del residuo sólido por filtración en embudo de plástico con papel de filtro Selecta, banda azul; el sólido se lava con dos porciones de 10 ml y 1 de 5 ml de agua desionizada, que se añaden a la solución de lixiviación, disolviéndose finalmente el residuo sólido en NO_3H (conc.) - FH 0,03 N, aforándose la disolución a 125 ml con NO_3H (conc.). Las dos soluciones se miden en el equipo 1, en la misma geometría (duquesas de plástico y en contacto con el detector), determinándose el tanto por ciento de actividad lixiviada en cada caso.

Para la puesta en contacto entre la solución y el sólido se utilizaron dos mecanismos diferentes de agitación. En las series a temperatura ambiente, se utilizó un agitador de botellas y en las series a 50°C un mecanismo mixto de agitación magnético y leve corriente de aire; en este caso último, se emplearon, además, refrigerantes de reflujo a 30 cm de longitud de tubo de teflón, refrigerados por agua, con el fin de reducir las pérdidas por evaporación.

Se efectuaron series a 1, 3 y 5 horas de tiempo total y soluciones fluorhídricas entre 0,5 y 15 N para 50°C y entre 0,5 y 10 N para temperatura ambiente. Los resultados pueden verse en la Tabla 3-10.

[FH] ₀ (eq/l)	25°C			50°C			
	1 hora	3 horas	5 horas	1 hora	3 horas	5 horas	
0,5	0,995	0,980	0,980	0,975	0,866	0,797	$1 - \alpha_L$
	0,995	0,984	0,988	0,975	0,807	0,744	
	0,992	0,992	0,963	0,961	0,778	0,817	
	0,994	0,985	0,977	0,970	0,817	0,786	$(1 - \alpha_L)$
	0,20	0,59	1,30	0,80	4,50	3,80	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
3	0,967	0,910	0,916	0,815	0,564	0,596	$1 - \alpha_L$
	0,972	0,899	0,901	0,800	0,668	0,531	
	0,970	0,905	0,923	0,852	0,655	0,564	
	0,970	0,905	0,913	0,822	0,629	0,564	$(1 - \alpha_L)$
	0,24	0,59	1,11	2,7	5,7	3,2	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
5	0,938	0,878	0,870	0,754	0,541	0,502	$1 - \alpha_L$
	0,951	0,888	0,886	0,725	0,504	0,569	
	0,949	0,889	0,876	0,723	0,473	0,546	
	0,946	0,885	0,877	0,734	0,506	0,539	$(1 - \alpha_L)$
	0,72	0,61	0,82	1,7	3,4	3,4	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
7	0,922	0,879	0,864	0,637	0,501	0,443	$1 - \alpha_L$
	0,926	0,876	0,905	0,655	0,506	0,475	
	0,923	0,877	0,864	0,612	0,507	0,546	
	0,924	0,877	0,878	0,635	0,505	0,488	$(1 - \alpha_L)$
	0,21	0,17	2,3	2,1	0,32	5,3	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
10	0,936	0,888	0,880	0,575	0,399	0,443	$1 - \alpha_L$
	0,949	0,873	0,880	0,595	0,416	0,503	
	0,912	0,860	0,864	0,549	0,404	0,505	
	0,932	0,874	0,875	0,573	0,406	0,483	$(1 - \alpha_L)$
	1,9	0,14	0,92	2,3	0,92	3,5	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
15				0,435	0,473	0,413	$1 - \alpha_L$
				0,575	0,480	0,477	
				0,565	0,353	0,339	
				0,538	0,435	0,409	$(1 - \alpha_L)$
				5,5	7,1	6,9	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$

Lixiviación de matrices tipo B, C y D

Los experimentos se efectuaron tomando 0,100 g de matriz y 100 ml de solución fluorhídrica; la agitación se realizó, para las series a 50°C, de forma idéntica a la descrita para matrices tipo A a la misma temperatura; sin embargo, para las series a temperatura ambiente se utilizó un agitador magnético, ya que en experimentos previos se demostró que en estas condiciones se obtenían resultados reproducibles.

En la Tabla 3-11 se expresan los resultados obtenidos.

3.3.4. Estudio detallado de la lixiviación del protactinio-233

Los experimentos que se reseñan en este apartado van encaminados a confirmar los resultados obtenidos en los anteriores y, sobre todo, a disponer de mayor abundancia de datos que permitan establecer mejor la cinética y el mecanismo de la lixiviación del protactinio.

Se han realizado varias series de experimentos poniendo en contacto 0,826 g de ThO_2 irradiado con neutrones (matriz B), con 50 ml de FH 7 N, en frascos de polietileno de tapón roscado. Como medio de agitación se ha empleado el baño termostático reseñado con el nº 8 en 3.1.1. La temperatura se ha fijado en 30°C. La actividad total lixiviada se ha determinado a partir de la de una gota tarada de la solución de lixiviación que se compara con otra gota de igual volumen de una solución obtenida disolviendo 0,826 g del mismo lote de ThO_2 irradiado en NO_3H (conc.)/FH 0,03 N/(NO_3)₃Al 0,15 N, efectuándose las correcciones pertinentes a la disminución de volumen de la solución de lixiviación producida por la sucesiva toma de muestras de la misma.

Los resultados se recogen en la Tabla 3-12 en forma numérica y en la Fig. 3-7. El valor obtenido de τ , tiempo necesario para la reacción total (Fig. 3-8) permite llegar a la representación de la Figura 3-9.

Lixiviación de matrices tipo B, C y D . 0,100 g de matriz; 100 ml

de solución fluorhídrica

Matriz	[FH] o (eq/l)	25°C		50°C		
		1 hora	3 horas	1 hora	3 horas	
B	1	0,082	0,042	0,062	0,042	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,099	0,056	0,066	0,038	
		0,091	0,049	0,064	0,040	
		1,2	1,0	0,3	0,3	
	5	0,048	0,024	0,045	0,036	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,052	0,026	0,051	0,033	
		0,050	0,025	0,048	0,034	
		0,2	0,2	0,5	0,3	
	10	0,024	0,018	0,038	0,026	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,026	0,027	0,026	0,022	
		0,025	0,022	0,032	0,024	
		0,1	0,1	0,9	0,3	
C	1	0,212	0,180	0,158	0,092	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,194	0,151	0,133	0,084	
		0,202	0,166	0,146	0,088	
		1,4	2,0	1,8	0,5	
	5	0,117	0,118	0,093	0,051	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,135	0,084	0,053	0,040	
		0,126	0,101	0,073	0,046	
		1,3	2,4	2,8	0,8	
	10	0,086	0,079	0,049	0,055	$1 - \alpha_L$ $(1 - \alpha_L)$ $10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
		0,066	0,050	0,047	0,044	
		0,076	0,064	0,048	0,049	
		1,4	2,1	0,2	0,8	

Matriz	$[FH]_0$ (eq/l)	25°C		50°C		
		1 hora	3 horas	1 hora	3 horas	
D	1	0,992	0,860	0,891	0,822	$1 - \alpha_L$
		0,973	0,866	0,851	0,824	
		0,988	0,863	0,871	0,823	$(1 - \alpha_L)$
		0,7	0,4	2,8	0,2	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
	3	0,918	0,751	0,792	0,746	$1 - \alpha_L$
		0,929	0,800	0,776	0,771	
		0,923	0,776	0,784	0,758	$(1 - \alpha_L)$
		0,7	3,4	1,1	1,8	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
	5	0,837	0,721	0,764	0,713	$1 - \alpha_L$
		0,852	0,733	0,776	0,720	
		0,845	0,727	0,770	0,717	$(1 - \alpha_L)$
		1,1	0,9	0,8	0,5	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
	7	0,808	0,710	0,753	0,678	$1 - \alpha_L$
		0,794	0,702	0,737	0,684	
		0,801	0,706	0,745	0,681	$(1 - \alpha_L)$
		1,0	0,6	1,1	0,5	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$
	10	0,807	0,695	0,713	0,665	$1 - \alpha_L$
		0,775	0,705	0,717	0,671	
		0,791	0,700	0,715	0,668	$(1 - \alpha_L)$
		2,3	0,6	0,3	0,4	$10^2 \cdot \sigma_{n-1}$

Curva de lixiviación y tiempo total de reacción calculadosegún el modelo del núcleo decreciente

0,826 g de matriz; 50 ml de FH 7N; 30°C; 50 vibraciones/min.

Tiempo (min.)	α_L	$\tau_{calc.}$ (min.)	Tiempo (min.)	α_L	$\tau_{calc.}$ (min.)	Tiempo (min.)	α_L	$\tau_{calc.}$ (min.)
10	0,005	5990	80	0,243	903	220	0,872	443
15	0,009	4985	90	0,313	765	230	0,890	442
20	0,011	5435	100	0,392	656	240	0,918	424
25	0,014	5332	110	0,443	621	250	0,928	428
30	0,025	3570	120	0,477	618	260	0,925	450
35	0,052	2023	130	0,547	560	270	0,930	459
40	0,067	1750	140	0,614	515	280	0,939	463
45	0,076	1731	150	0,667	489	290	0,948	462
50	0,091	1616	160	0,709	474	300	0,953	469
55	0,101	1577	170	0,746	464	310	0,963	464
60	0,138	1242	180	0,770	465	320	0,972	459
65	0,149	1092	190	0,800	458	330	0,975	466
70	0,181	1049	200	0,831	447	340	0,976	478
75	0,211	987	210	0,855	442	350	0,981	477
						360	0,981	491

 $\bar{\tau} = 460 \text{ min (a partir de } t = 150 \text{ min., inclusive}$ $\sigma_n = 17 < > 4 \%$

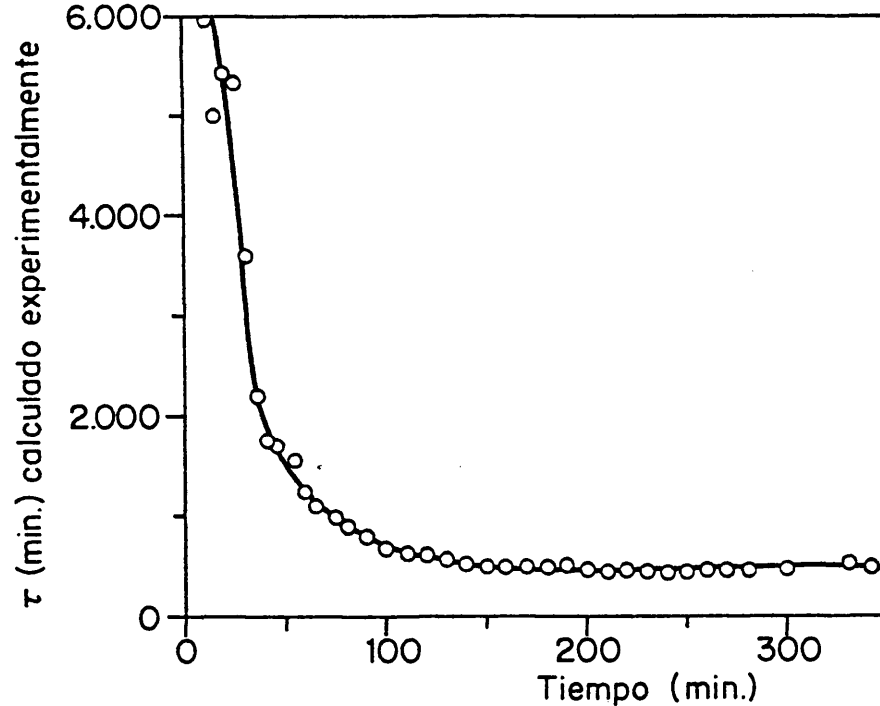


Figura 3.8. Tiempo total de reacción calculado de los resultados experimentales según el modelo del núcleo decreciente.

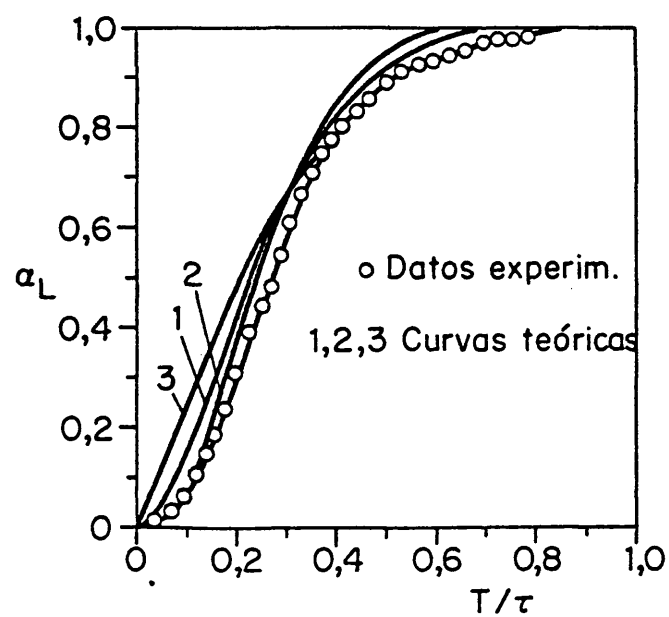


Figura 3.9.- Comparación de los resultados experimentales de lixiviación con las previsiones del modelo del núcleo disgregado. Curva 1, $w = 0,25$ ó $0,75$; Curva 2, $w = 0,5$; Curva 3, $w = 0$ ó 1 (modelo del núcleo decreciente)

Influencia de la concentración de reactivos

Los experimentos se hicieron con concentraciones de FH de 2, 5 y 7 N (50 ml), y cantidades de matriz B de 0,5507; 0,826; 1,1013 y 1,652 g a temperatura constante de 30°C y velocidad de vaivén de 50 v.p.m.

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3-13 y en las Figs. 3-10 y 3-11. La Tabla 3-14 da el grado de lixiviación en relación con las concentraciones molares de los reactivos.

Influencia de la temperatura

Siguiendo la misma metodología se ha realizado una serie de ensayos utilizando cada vez 0,826 g de ThO₂ irradiado y 50 ml de FH 5 N a las temperaturas de 30, 40, 50 y 60°C.

Los resultados obtenidos en estas series pueden verse en la Tabla 3-13 y en la Fig. 3-12 de la que pueden deducirse los valores siguientes de la energía aparente de activación:

- Zona inicial, $E_a = 10,3$ Kcal/mol
- Zona de transición, $E_a = 7,4$ Kcal/mol
- Zona final del tramo de curva estudiado;
 $E_a = 5,5$ Kcal/mol.

- - -

Lixiviación de protactinio-233 con FN en matrices tipo B. 50 ml de solución fluorhídrica,

50 vibraciones/min.

Tiempo (min.)	0,826												Matriz (g) Temp. (°C) [FH]						
	30						0,5507							1,1013		1,652			
	7						2							5					
	1-α _L						1-α _L							1-α _L					
10	0,995	0,994	0,986	0,980	0,983	0,974	0,989	0,987	0,989	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993		
15	0,991	0,989	-	-	-	-	0,987	-	-	-	-	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,994		
20	0,989	0,984	0,984	0,976	0,972	0,949	0,986	0,972	0,972	0,972	0,949	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986	0,995		
25	0,986	0,977	-	-	-	-	0,984	-	-	-	-	0,984	0,984	0,984	0,984	0,984	0,990		
30	0,975	0,974	0,968	0,955	0,938	0,903	0,980	0,938	0,938	0,938	0,903	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,989		
35	0,949	0,971	-	-	-	-	0,977	-	-	-	-	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,988		
40	0,933	0,964	0,962	0,948	0,914	0,864	0,976	0,914	0,914	0,914	0,864	0,976	0,976	0,976	0,976	0,976	0,986		
45	0,921	0,962	-	-	-	-	0,965	-	-	-	-	0,965	0,965	0,965	0,965	0,965	0,981		
50	0,910	0,960	0,933	0,916	0,883	0,747	0,951	0,883	0,883	0,883	0,747	0,951	0,951	0,951	0,951	0,951	0,976		
55	0,899	0,957	0,890	0,890	0,863	0,705	0,931	0,863	0,863	0,863	0,705	0,931	0,931	0,931	0,931	0,931	0,966		
60	0,872	0,952	0,890	0,890	0,863	0,705	0,901	0,863	0,863	0,863	0,705	0,901	0,901	0,901	0,901	0,901	0,958		
65	0,832	0,940	0,880	0,880	0,804	0,641	0,884	0,804	0,804	0,804	0,641	0,884	0,884	0,884	0,884	0,884	0,954		
70	0,820	0,918	0,880	0,781	0,804	0,641	0,844	0,804	0,804	0,804	0,641	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844	0,946		
75	0,789	0,906	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
80	0,757	0,900	0,824	0,753	0,705	0,531	0,705	0,705	0,705	0,705	0,531	0,705	0,705	0,705	0,705	0,705	-		
90	0,687	-	0,761	0,710	0,627	0,435	0,627	0,627	0,627	0,627	0,435	0,627	0,627	0,627	0,627	0,627	-		
100	0,609	-	0,687	0,627	0,556	0,337	0,556	0,556	0,556	0,556	0,337	0,556	0,556	0,556	0,556	0,556	-		
110	0,557	-	0,676	0,501	0,465	0,259	0,501	0,465	0,465	0,465	0,259	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	-		
120	0,523	-	0,547	0,444	0,386	0,183	0,444	0,386	0,386	0,386	0,183	0,444	0,444	0,444	0,444	0,444	-		

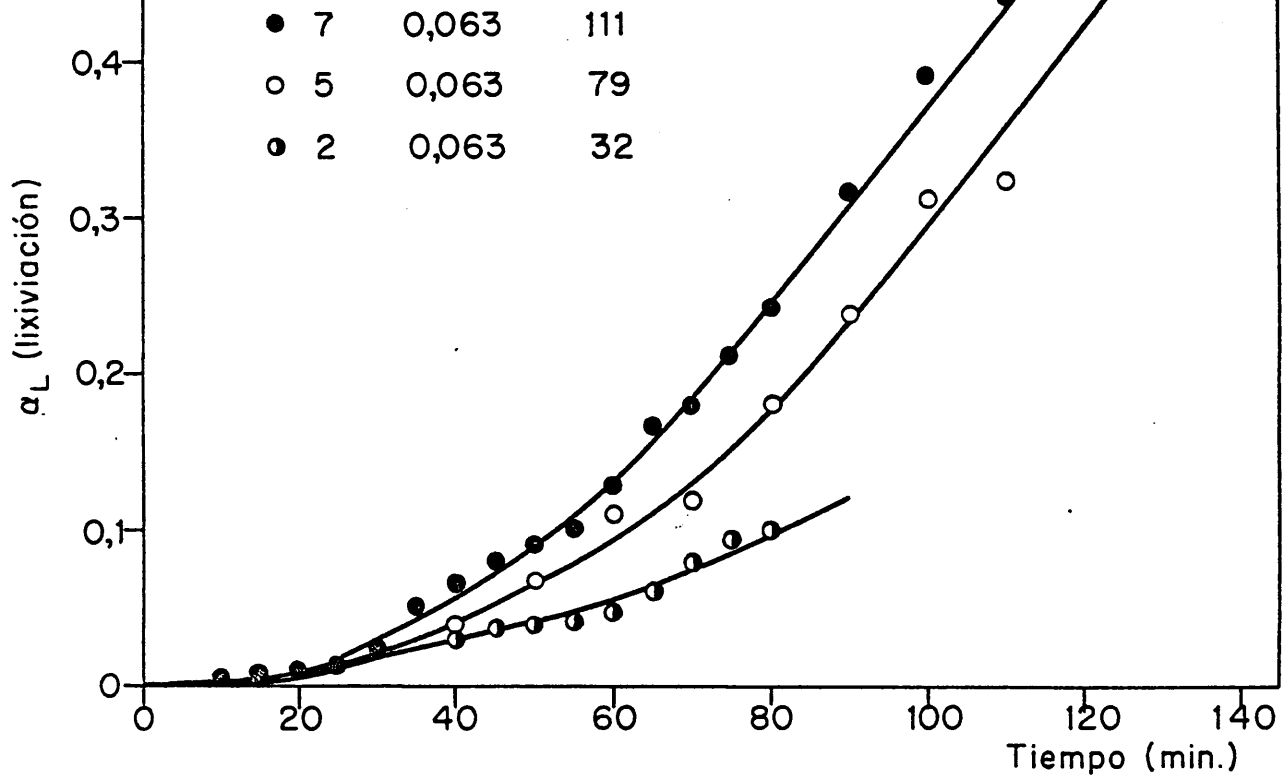


Figura 3.10. Lixiviación en función de la concentración de ácido fluorhídrico.

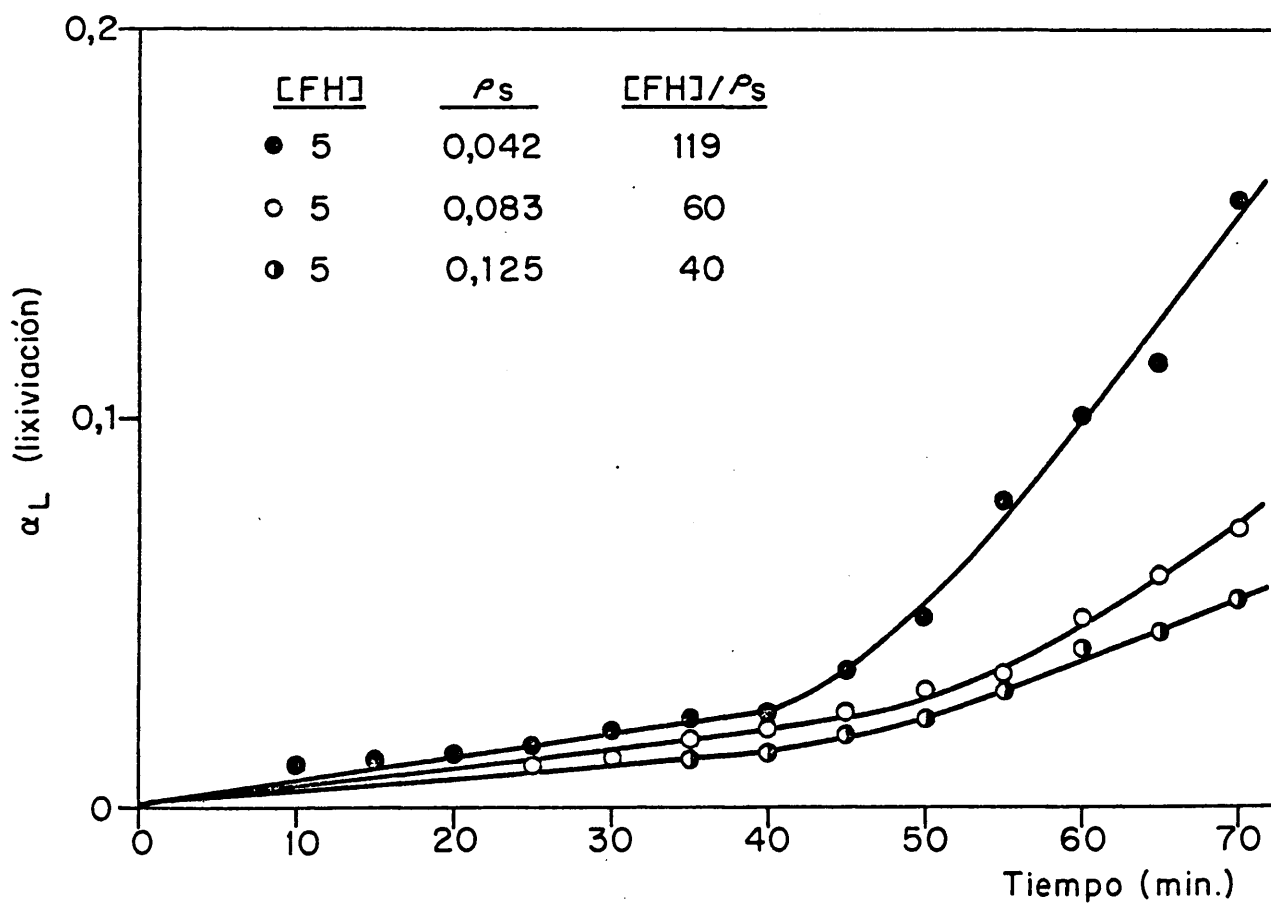


Figura 3.11. Lixiviación como función de la densidad molar del óxido de torio

TABLA 3-14

Correlación entre el grado de lixiviación y la relación entre
las concentraciones de reactivos

Tiempo (min.)	$\frac{(\alpha_L)_1}{(\alpha_L)_2}$	$\frac{(\alpha_L)_2}{(\alpha_L)_3}$	$\frac{(\alpha_L)_1}{(\alpha_L)_3}$	$\frac{(\alpha_L)_4}{(\alpha_L)_5}$	$\frac{(\alpha_L)_5}{(\alpha_L)_6}$	$\frac{(\alpha_L)_4}{(\alpha_L)_6}$
40	1,44	1,8	2,6	1,4	1,43	2,0
50	1,36	2,0	2,7	1,6	1,4	2,2
60	1,37	1,9	2,6	1,96	1,3	2,6
70	1,40	1,78	2,4	2	1,4	2,8
80	1,39	1,7	2,4	-	-	-
90	1,42	-	-	-	-	-
100	1,38	-	-	-	-	-
110	1,30	-	-	-	-	-

$\frac{RM_1}{RM_2}$	$\frac{RM_2}{RM_3}$	$\frac{RM_1}{RM_3}$	$\frac{RM_4}{RM_5}$	$\frac{RM_5}{RM_6}$	$\frac{RM_4}{RM_6}$
1,40	2,50	3,50	1,98	1,51	2,98

$$RM = [FH] / \rho_s = \frac{\text{moles FH/l}}{\text{moles ThO}_2/\text{l}}$$

Curva	1	2	3	4	5	6
moles FH/l	7	5	2	5	5	5
moles ThO ₂ /l	0,063	0,063	0,063	0,042	0,083	0,125
RM	111,1	79,4	31,7	119,0	60,2	40,0

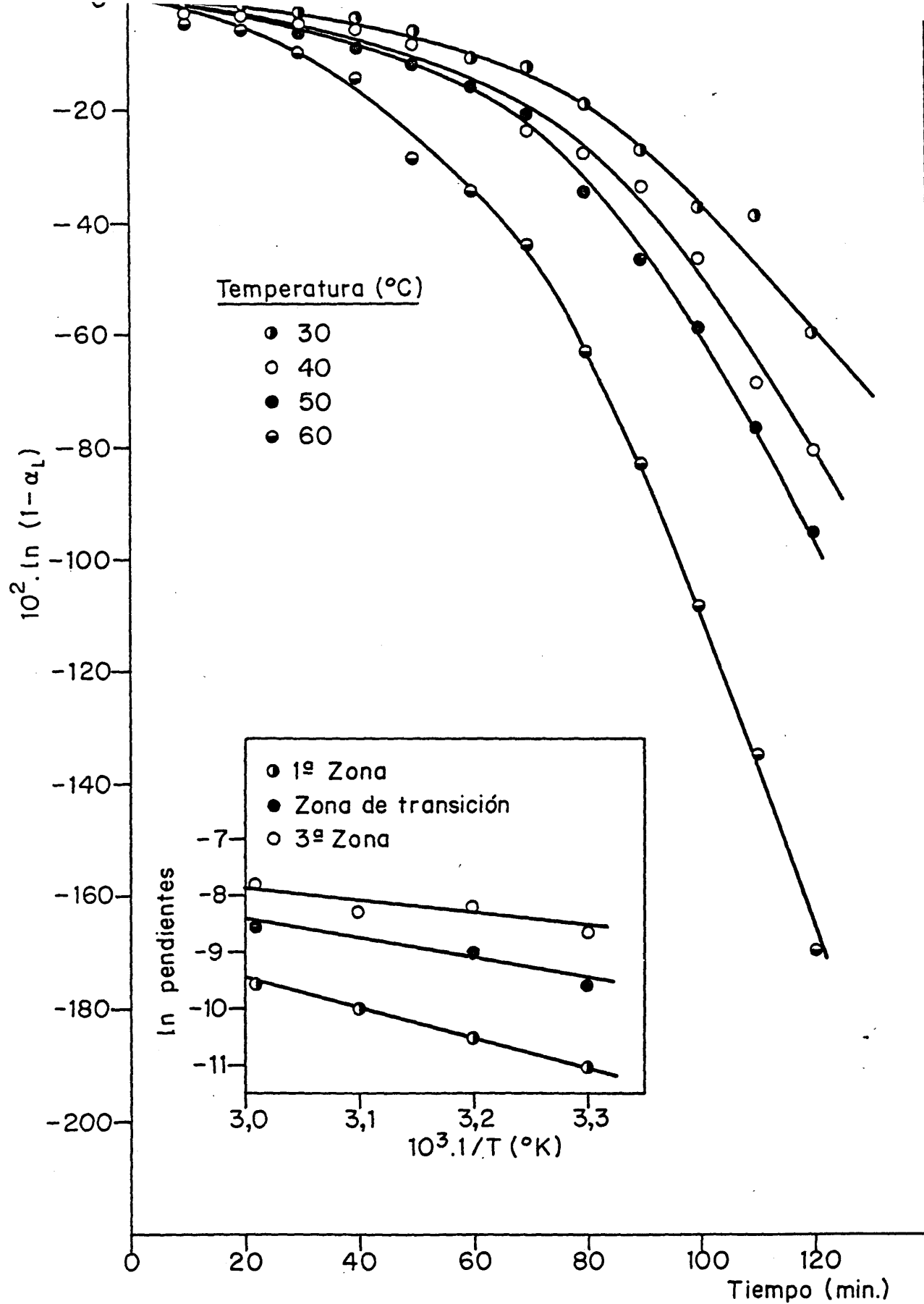


Figura 3.12. Influencia de la temperatura en la lixiviación. Energía de activación aparente

4. DISCUSSION

4. DISCUSION

4.1. Posibilidades de producción de protactinio-231 y de uranio-232

La amplia dispersión del torio-232 en la naturaleza hace que sea imposible recuperar torio-230 isotópicamente puro como subproducto del beneficio de minerales de uranio, hasta el punto de que incluso a partir de los minerales de éste muy ricos se logran mezclas con una proporción de torio-230 que no pasa del 15 %; la proporción, en el caso de los minerales corrientemente explotados, es del 0,5 %.

De ahí que en la irradiación neutrónica de estas mezclas se produzcan mayoritariamente nucleidos tales como el protactinio-233, uranio-233 y otros isótopos superiores de este elemento; la acumulación de este último se ve favorecida, además, por la necesidad de acudir a irradiaciones largas si se desea alcanzar una tasa apreciable de conversión del torio-230 en protactinio-231.

Los datos de la Fig. 2-14 ponen de manifiesto que por irradiación directa de mezclas de isótopos de torio, no es posible obtener uranio cuyo contenido en el isótopo de masa 232 permita utilizarlo como fuente primaria de energía. En efecto, si el atractivo particular de este radionucleido es su potencia específica, cabe aceptar mezclas con otros isótopos tales que el valor de dicho parámetro no sea inferior a un 80 % del correspondiente al

uranio-232 puro. Ahora bien, los datos de la figura indican que el valor máximo que cabe alcanzar es de 43,7%, muy por debajo del límite indicado. No obstante, el producto obtenido tiene un valor como generador de torio-228, radisótopo utilizable en fuentes de neutrones y como combustible radisotópico.

La producción de uranio-232 debe sustentarse, por tanto, en dos irradiaciones, una de una mezcla de isótopos de torio para producir protactinio-231 y otra de este último para llegar a uranio-232.

Ambas irradiaciones presentan características diferentes en cuanto a las cantidades de material a irradiar; en la transformación de ionio en protactinio habrá que partir de cantidades mayores de materia que en el caso siguiente y, por consiguiente, requerirá mayor espacio en el reactor.

Aunque los cálculos en ambos casos se han extendido a un tiempo de irradiación de 5 años, es obvio que resulta excesivo para fines prácticos y que debe quedar limitado a un máximo de dos años, en cuyo caso la tasa de transformación de ionio en protactinio, sólo empieza a ser apreciable para un flujo de $5 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (5,1 %); por otro lado, el quemado del blanco y del producto imponen limitar la irradiación a 9 meses cuando el flujo es de $5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, para el mismo caso; en estas condiciones la tasa de transformación es el 8,3 %. Asimismo, en un reactor capaz de alcanzar un flujo utilizable de

$5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, el volumen disponible a ese flujo es considerablemente menor que aquél donde el flujo útil es de $5.10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; cabe concluir que las mezclas de torio-232/ionio ricas en este último nucleido deben irradiarse al flujo más elevado disponible, reservando las posiciones de irradiación con flujos menores para las mezclas pobres. No obstante, estos aspectos se comentan cuantitativamente más adelante.

Con respecto a la irradiación de protactinio-231, las condiciones mejoran sensiblemente, debido a la concurrencia de dos factores: la ausencia de otros isótopos de protactinio en el material a irradiar y el mayor valor de la sección eficaz de captura para la reacción (n, γ) del protactinio-231 con respecto al torio-230, (unas 28 veces mayor).

Así, el grado de generación de uranio-232 que se consigue es del orden del 1 % para irradiaciones de protactinio-231 durante 2 años, 3 meses y 2 meses a flujos de 10^{12} , 5.10^{12} y $10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, respectivamente. Si se utilizan mayores flujos neutrónicos, aumentan las proporciones de otros isótopos del uranio y del protactinio para tiempos de irradiación relativamente elevados pero, aún en el peor de los casos, la irradiación a $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, no llega a producir más de un 5,3 % de uranio-233 y éste sólo a un tiempo de irradiación de 6 meses, siendo, por otro lado, el tiempo óptimo determinado para la producción de uranio-232 en esas condicio-

nes de 1 mês.

Los valores obtenidos en el presente estudio se solapan con los de Bak et al, (1970) para la irradiación de protactinio-231.

Karalova et al, (1970), irradian una mezcla de torio-230/torio-232 cuya riqueza en ionio es del 40,6 % a un flujo neutrónico de $10^{15} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante un tiempo de $9,25.10^5 \text{ s.}$ (10,70 días), obteniéndose unas proporciones de protactinio-231 y de uranio-232 de 3,48 y 0,54 % en peso, respecto a la cantidad inicial de ionio. A pesar de que los datos presentados en la presente Memoria no consideran, ni mezclas tan enriquecidas en ionio, ni flujos tan elevados, estos datos están en concordancia con los obtenidos en el cálculo teórico, con la consideración de que en una irradiación real se tiene un flujo epitérmico no despreciable que, de hecho, ha de tener repercusiones en la tasa de acumulación de los diferentes radionucleidos (Kim y Ghueckel, 1971 y Kim y Born, 1971).

En vista de los resultados obtenidos en el cálculo de las tasas de acumulación en las irradiaciones de torio-230/torio-232 y protactinio-231, presentadas en este estudio, se plantea el siguiente dilema, agravado en el caso de la irradiación de torio; o bien se irradia el material un tiempo relativamente largo a flujos no elevados, o bien deben emplearse flujos altos disminuyendo el tiempo de irradiación. La evaluación de las características

más favorables en cada caso se hará en el apartado siguiente.

4.1.1. Optimización del proceso

De acuerdo con los criterios de optimización, (Cf. Apéndice 2), se han determinado las condiciones más idóneas de irradiación de torio-230/torio-232 y de protactinio-231 para cada flujo neutrónico. Los valores del parámetro de optimización calculado, del tiempo de irradiación a que corresponde, de la cantidad de protactinio-231 y de uranio-232 producidas, así como, en el caso de la irradiación de protactinio-231, de la pureza del uranio-232 en la fracción total de uranio obtenida y del aprovechamiento del protactinio en la producción de uranio-232, se dan en las Tablas 4-1 y 4-2.

Como puede verse en la primera de dichas tablas, Tabla 4-1, el valor óptimo del tiempo de irradiación, en todos los casos, es de un mes a un flujo de $5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. El uso de un flujo de $10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, triplica el tiempo de irradiación en el caso del par torio-230/torio-232 y lo duplica para el caso del protactinio-231, disminuyendo además los valores del parámetro de optimización según factores de 4 y 2 respectivamente.

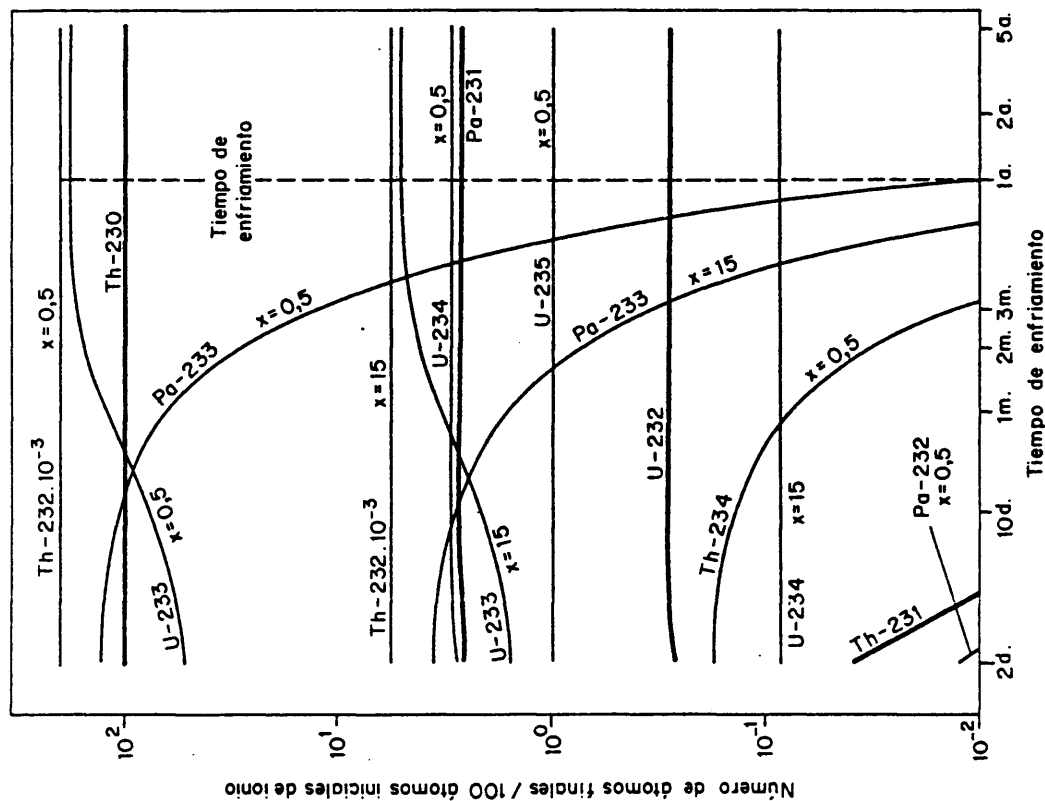


Figura 4.1. Influencia del tiempo de enfriamiento en la acumulación de isótopos en torio irradiado a un flujo de $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante 1 mes

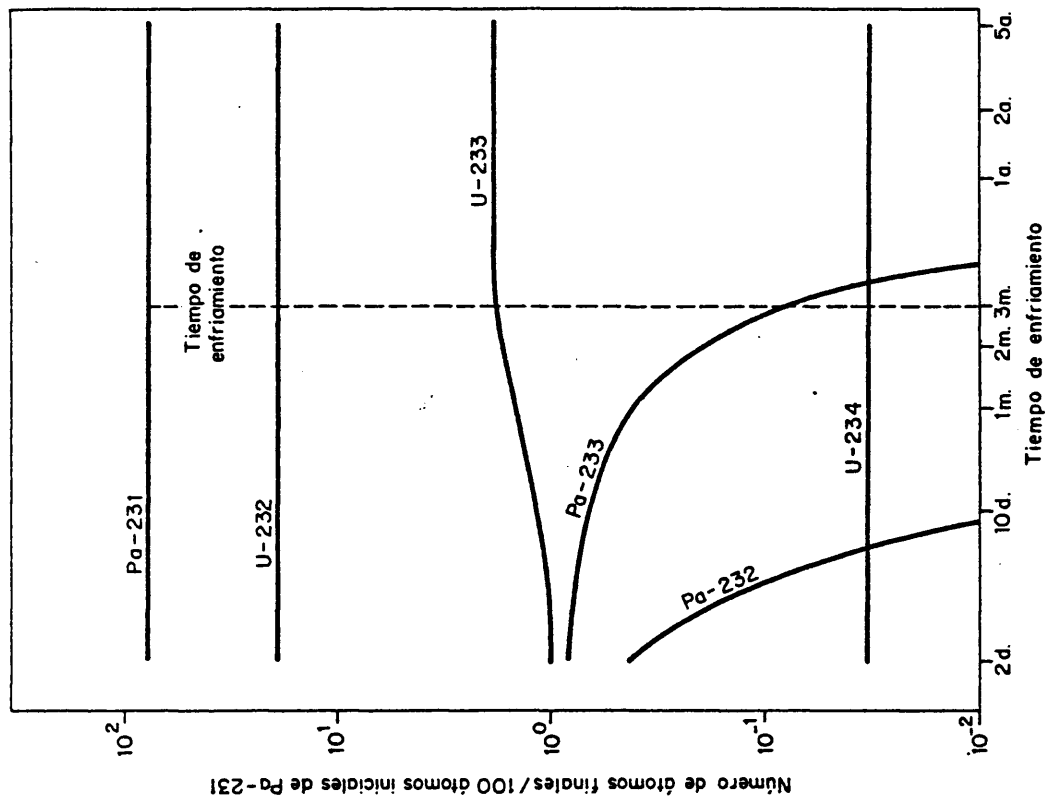


Figura 4.2. Influencia del tiempo de enfriamiento en la acumulación de isótopos en protactinio irradiado a un flujo de $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante 1 mes

TABLA 4-1

Características óptimas de la irradiación de torio-230/torio-232

Torio-230 (%)	Flujo neutrónico térmico (n.cm ⁻² .s ⁻¹)					
	10 ¹²	5.10 ¹²	10 ¹³	5.10 ¹³	10 ¹⁴	5.10 ¹⁴
	Parámetro de optimización.10 ⁴					
0,5	0,17	0,83	1,28	5,91	7,84	29,31
1,0	0,34	1,66	2,56	11,82	15,69	58,63
2,0	0,67	3,31	5,11	23,64	31,37	117,3
4,0	1,35	6,63	10,20	47,29	62,74	234,5
6,0	2,02	9,94	15,32	70,93	94,12	351,8
8,0	2,70	13,35	20,57	94,58	125,5	469,0
10,0	3,37	16,64	25,66	118,2	156,9	586,3
12,0	4,05	19,91	30,72	141,9	188,2	703,6
14,0	4,72	23,23	35,84	165,5	219,6	820,8
15,0	5,06	24,96	38,37	177,3	235,3	879,4
Pa - 231 (%)	0,126	0,267	0,527	0,750	1,442	2,455
Tiempo óptimo	21 m.	9 m.	9 m.	80 d.	80 d.	30 d.

Características óptimas de la irradiación de protactinio-231

<u>Flujo N. térmico (n.cm⁻².s⁻¹)</u>	<u>U-232 (%)</u>	<u>Pureza U-232 (%)</u>	<u>Tiempo óptimo</u>	<u>Parámetro optimización</u>
10 ¹²	0,652	99,87	12 mes.	3,05
5.10 ¹²	1,61	99,66	6 mes.	14,83
10 ¹³	3,17	99,35	6 mes.	22,71
5.10 ¹³	6,57	99,49	80 días	101,7
10 ¹⁴	12,26	97,13	80 días	128,5
5.10 ¹⁴	18,40	94,68	30 días	384,2

En un mes de irradiación de torio-230/torio-232 a $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ se obtienen 0,25 átomos de uranio-232 por cada 100 átomos iniciales de ionio. La pureza isotópica de este uranio-232 es de 8,37, 10,44, 12,50, 14,57 y 15,59 para abundancias de ionio de 8, 10, 12, 14 y 15 % respectivamente. Como puede verse es imposible la utilización de este material como combustible isotópico.

Ya se ha hablado de la necesidad de un periodo de enfriamiento, tanto por la elevada actividad y peligrosidad de un material recién irradiado, como para permitir la consunción de los restantes isótopos de protactinio antes de iniciar el proceso químico de separación. EFIGIE tiene una subrutina que calcula la influencia que distintos periodos de enfriamiento ejercen sobre la composición isotópica de un material irradiado durante el tiempo óptimo en las condiciones estudiadas. La Fig. 4-1 y la Fig. 4-2 presentan los resultados obtenidos al considerar diversos periodos de enfriamiento para la irradiación de torio y protactinio, respectivamente, a un flujo de $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ después de la irradiación durante el tiempo óptimo de un mes.

Relacionando los datos óptimos de las dos irradiaciones, se deduce que por cada 100 átomos iniciales de ionio se obtienen 0,51 de uranio-232 en un material de 0,56 átomos de uranio, más un material de uranio empobrecido en uranio-232 pero rico en uranio-233. Al final del

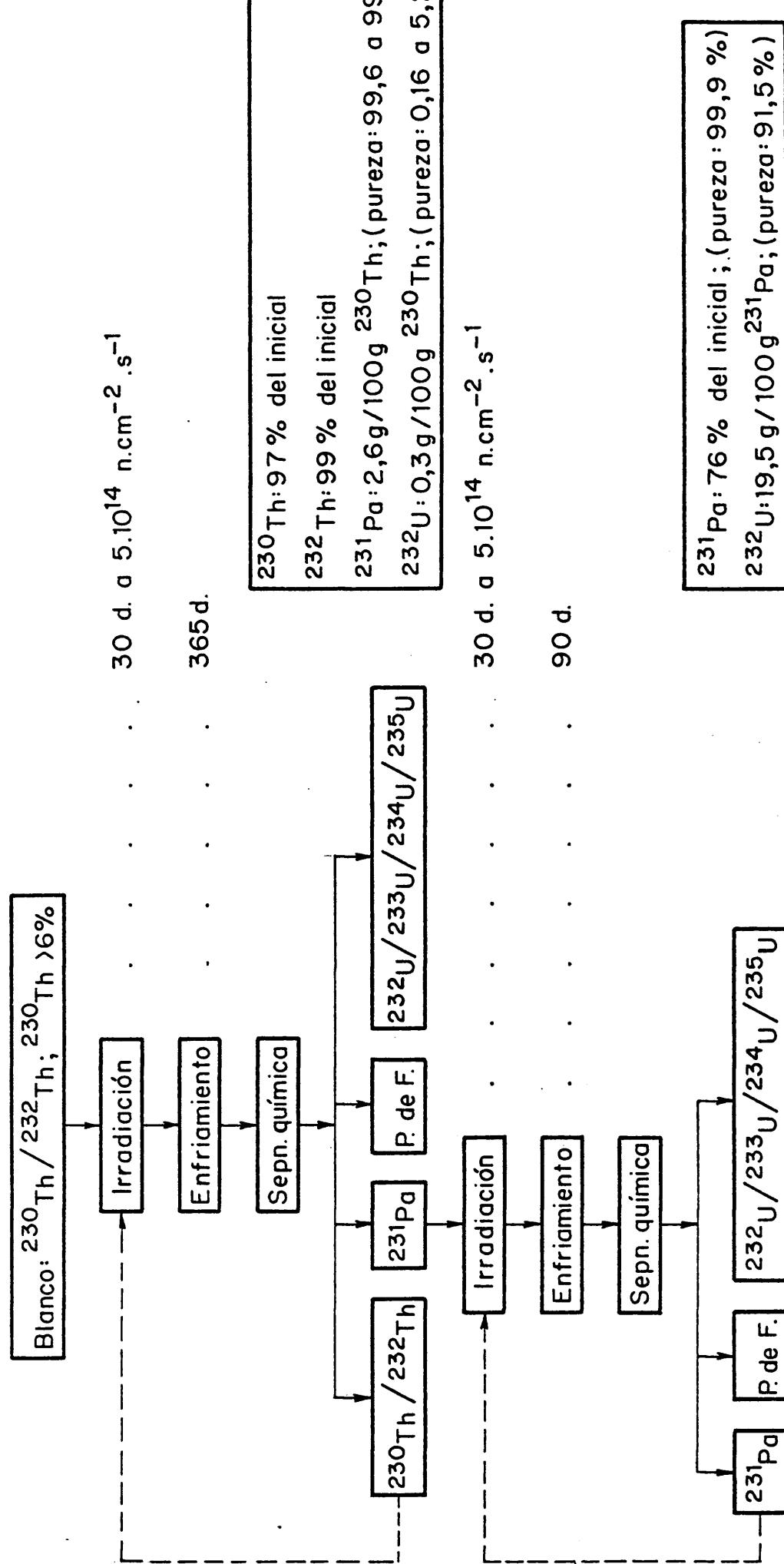


Figura 4.3. Diagrama de flujo para la producción óptima de uranio-232

proceso de irradiación y de enfriamiento se han desperdiciado un 0,34 % del ionio y un 4,29 % del protactinio-231.

El proceso de irradiación disminuye escasamente la abundancia relativa del ionio en el material inicial. Así, al final del proceso de irradiación a $5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 1 mes y 1 año de enfriamiento se ha pasado de un material de 8, 10, 12, 14 y 15 % a un material de 7,85, 9,82, 11,79, 13,76 y 14,74 % respectivamente.

A la vista de todo ello cabe, por último, establecer el diagrama de flujo que se recoge en la Fig. 4-3.

4.2. Reacción del óxido de torio y lixiviación de protactinio con FH

4.2.1. Materiales y métodos analíticos

Forma y calidad del óxido de torio utilizado

Es práctica común y recomendada en el estudio de reacciones químicas en sistemas heterogéneos que la fase sólida esté representada por un cuerpo de forma geométrica definida que puede ser un cristal tallado adecuadamente o un comprimido sinterizado o no (Bamford y Tipper, 1969; Buckingham y Polanyi, 1972). En el problema concreto que aquí se plantea parece, en principio, aconsejable utilizar como fase sólida pastillas de óxido de torio sin sinterizado de características similares a las previstas para la utilización de esta sustancia como materia fértil en reactores nucleares (Kasten, 1970), puesto que es de

suponer que, si algún día se acomete la producción de uranio-232, el óxido de torio, de composición isotópica adecuada, se irradiará bajo dicha forma para el proceso de producción indicado. Ahora bien, es muy notorio que los resultados experimentales obtenidos con sistemas heterogéneos adolecen de falta de reproducibilidad lo que, entre otras causas, se atribuye a la gran dificultad de preparar muestras rigurosamente iguales; en el presente caso, de haberse sometido a esta exigencia, se habría tenido que poner a punto la técnica de preparación de pastillas de ThO_2 , aspecto que, por sí sólo, representa un tema de investigación que rebasa con mucho las posibilidades previsibles.

Ahora bien, según demostraron Schortman y De Sesa (1957), no es rigurosamente necesario partir de ese postulado ya que, incluso partiendo de polvos cristalinos polidispersos, es posible obtener datos experimentales de calidad adecuada para establecer la cinética de una reacción en un sistema heterogéneo, cosa que comprobaron satisfactoriamente para el caso de la disolución del UO_2 con mezclas de carbonato y bicarbonato en solución (Schortman y De Sesa, 1958). Por otro lado, los modelos más recientes (Wakao y Narse, 1974; Park y Levenspiel, 1975) acerca de la evolución de la superficie reaccionante, ponen de manifiesto que sólo en los momentos iniciales y únicamente cuando la extensión de la reacción es

cuantitativamente despreciable (Idrissi, 1971) cabe admitir el postulado de la constancia de la forma de dicha superficie.

Descartado así por razones técnicas, experimentales y teóricas el empleo de ThO_2 en pastillas, queda aún la cuestión de qué tipo de ThO_2 emplear cabiendo dos opciones: o bien partir de óxido preparado en el laboratorio por cualquiera de los procedimientos descritos para ese fin (apartado 3.1.3) o bien acudir a un producto comercial. En el primer caso, no puede perderse de vista que los parámetros que caracterizan la reacción dependen de la estructura del sólido, en particular, de su porosidad, de la distribución de los tamaños de los poros, de la humedad adsorbida, del deterioro mecánico de los cristales, de los defectos que presenten éstos en su propia red o debidos a la presencia de impurezas, etc., información toda ella que no puede ser deducida de su composición y estructura, sino que tiene que ser determinada por caminos no siempre asequibles (Szekely y Evans, 1970); el efecto acumulativo de todas estas características podía muy bien traducirse en una pobre reproducibilidad de los resultados experimentales, si la sustancia objeto de la experiencia no se preparaba en condiciones muy rigurosamente controladas, cuyo establecimiento significaba además, una prolija labor que, por sí misma, constituía un tema independiente de trabajo.

En consecuencia, se ha optado por utilizar una ThO_2 de origen comercial, aprovechando la ventaja de disponer de una cantidad muy considerable del mismo que rebasaba cumplidamente las necesidades previsibles. Este material se ha caracterizado teniendo en cuenta los aspectos asequibles y que podían ser de interés: humedad, pureza química, granulometría y superficie específica, obteniéndose los resultados recogidos en 3.1.1.

Por otro lado, se ha utilizado un método convencional, gravimetría, para la determinación cuantitativa de torio, dado que los análisis están encaminados a determinar la forma química en la cual se encuentra y que dicho método resulta suficientemente preciso para ese fin.

De entre los métodos existentes para la preparación de óxido de torio se han seleccionado los reseñados 3.1.3. Finalmente, se ha adoptado como más idóneo el de precipitación con oxalato, que, en primer lugar, no exige la puesta en suspensión para eliminar los iones adsorbidos, cosa que es inevitable en la precipitación con hidróxido amónico (Ferguson et al, 1962) y, en segundo lugar, que conduce, por calcinación, a un óxido de torio menos denso, es decir de mayor porosidad (Holmes et al, 1966), sin que ello sea óbice para que, a veces, por las características requeridas para el experimento al cual está destinado, se haya preparado óxido de torio por precipitación alcalina.

Preparación del trazador de protactinio-233

Se ha considerado necesario disponer de trazador de protactinio para preparar ThO_2 contaminado con este elemento con objeto de determinar, siquiera de modo meramente indicativo, si había alguna diferencia de comportamiento entre el incorporado a la red del ThO_2 por vía química y el formado por reacción nuclear a partir del torio (Cf. 4.2.3.2.).

Aunque cabe utilizar con este fin protactinio-231, es decir, el mismo radisótopo que se formaría como producto intermedio en un proceso de producción de uranio-232, se ha optado por preparar el isótopo de masa 233, debido a que no cabe esperar diferencias en su comportamiento químico respecto a aquél; además, el hecho de ser un emisor beta-gamma, redunda en una gran facilidad en la medida de su actividad; por último, se puede preparar con comodidad con el concurso del reactor JEN-1.

En las condiciones indicadas en 3.1.2. de irradiación se producen teóricamente $23,5 \mu\text{Ci}$ de protactinio-233 por gramo de ThO_2 , actividad suficiente para el fin indicado.

El procedimiento utilizado para la separación del protactinio-233 es muy selectivo y permite obtener este radisótopo con gran pureza radiofísica, como se deduce del espectro de su radiación gamma recogido en la Fig. 3-1.

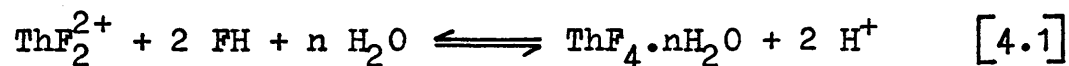
4.2.2. Conversión del óxido de torio en tetrafluoruro

La preparación de ThF_4 a partir de ThO_2 por reacción con FH , F_2 , F_3Br ... o mezclas de ellos en fase gaseosa es un proceso estudiado desde hace mucho tiempo (Barson y Smutz, 1954, Cacciari et al, 1957, Lindstron y Ellis, 1965, Pausewang y Ruedorft, 1969); sin embargo, no ocurre lo mismo con la reacción con FH en fase acuosa que, en principio, debe transcurrir según el esquema:

1. Disociación ácida de los grupos hidroxílicos superficiales del óxido de torio.
2. Incorporación de los iones flúor existentes en el medio a los puntos superficiales cargados positivamente procedentes de la etapa anterior.
3. Ataque de un nuevo ión flúor a los puntos fluorados creados en la etapa anterior, con la formación del complejo ThF_2^{2+} .

Estos puntos han sido comprobados por anteriores trabajos para la reacción de disolución del ThO_2 en medio $\text{NO}_3\text{H-FH}$ (Shying, Florence y Carswell, 1970-72; Takeuchi et al, 1971; Takeuchi y Kawamura, 1972)

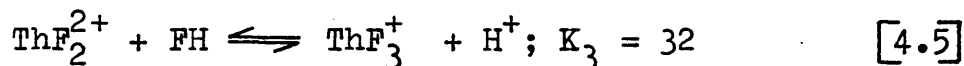
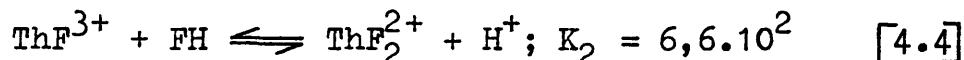
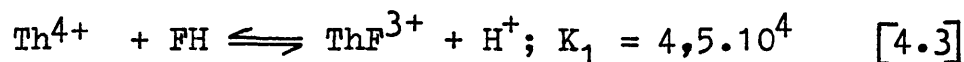
4. Precipitación del tetrafluoruro de torio según la reacción:



cuya constante (Kolthoff, 1961) es:

$$K = 5,9 \cdot 10^{-8} \quad [4.2]$$

Cálculos basados en los valores de las constantes de equilibrio de los complejos fluorados:



dan para el producto:

$$[\text{ThF}_2^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 2,3 \cdot 10^{-14} \quad [4.6]$$

y para el producto de solubilidad del tetrafluoruro de torio:

$$[\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{F}^-]^4 = 4 \cdot 10^{-28} \quad [4.7]$$

Aunque estos valores sean inferiores al del producto de solubilidad del hidróxido de torio:

$$[\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 = 10^{-46} \quad [4.8]$$

hay que pensar que la transformación se hace en medio ácido, mediante un mecanismo en el cual está involucrada la formación de un complejo fluorado de alta estabilidad:

$$\frac{[\text{ThF}_2^{2+}]}{[\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{F}^-]^2} = K_1 \cdot K_2 = 2,97 \cdot 10^7 \quad [4.9]$$

por lo cual la reacción es termodinámicamente viable, si bien debe de iniciarse con cierto retardo, por la necesidad de crearse núcleos superficiales de reacción, y que el progreso de la misma, provoca la formación de nuevos núcleos reactivos, por lo cual la reacción se comporta como autocatalítica, hasta el punto en el que, debido a una

transformación elevada, la velocidad de reacción disminuye nuevamente por oclusión de los núcleos reactivos, además del aumento de tiempo de difusión de la especie reactiva a través de la capa de nueva fase sólida ya creada.

Para el presente trabajo tiene gran interés el curso de la reacción, puesto que da lugar a la destrucción del retículo cristalino del ThO_2 con lo que facilita el contacto entre la especie química del protactinio presente en él y los iones fluoruro a cuya acción hay que atribuir su lixiviación.

Para seguir dicho curso se han utilizado dos técnicas, una exclusivamente instrumental encaminada a demostrar que, en efecto, hay transformación del ThO_2 y otra, con fines cuantitativos, para determinar la extensión de dicha transformación.

Para el primer fin indicado se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X sobre muestras pulverulentas.

4.2.2.1. Análisis cualitativo: interpretación de los difractogramas

A la vista de los espaciados tabulados de los diagramas de difracción, Tabla 3-3 y Tabla 3-4, conviene señalar:

1. Las intensidades relativas de las líneas de difracción de los patrones de óxido de torio y de tetrafluoruro

no coinciden con las tabuladas. Esto se debe a la suma de varios factores; por un lado, la intensidad de los planos de difracción constituidos, sólo es proporcional entre sí, para ángulos de incidencia del haz (2θ) superiores a $18,4^\circ$ ya que para ángulos pequeños y asimismo, para ángulos muy elevados, el haz no irradia toda la superficie de la muestra; por otro lado, distintas preparaciones de la misma muestra presentan diferente cantidad de microcristales superficiales, variando las intensidades relativas.

Este efecto es más acentuado en productos obtenidos en forma sintética en los que su cristalización no es perfecta y homogénea a lo largo de todas las partículas, ni a lo largo de toda la superficie. Además, si las superficies no son perfectamente planas, y el conseguir una superficie perfecta es función de la propia muestra estudiada, se producen desplazamientos angulares; finalmente, en la preparación de la superficie de una muestra ocurren orientaciones preferentes por las características de las sustancias a analizar, que dificultan la comparación de las intensidades relativas entre sus planos predominantes.

De lo expuesto se deduce que las muestras deben prepararse muy cuidadosamente para asegurar que la superficie analizada sea realmente representativa. No obstante, ante la imposibilidad mecánica de giro de la

muestra sobre sí misma por utilizarse el cambiador automático del difractómetro, cabe esperar en circunstancias normales un error del 5 al 10 % en la evaluación de las intensidades de los diferentes espaciados.

2. Muchos de los espaciados de los planos reticulares de los compuestos torio/oxígeno/fluor/agua, son coincidentes o muy próximos y, por lo tanto, pueden interferirse entre sí; ésto unido al hecho ya mencionado en el punto 1, complica y dificulta la interpretación de los resultados.
3. Para el análisis de las muestras más complejas se ha utilizado una escala muy sensible, por lo cual es necesario establecer un criterio selectivo de discriminación entre fluctuaciones del fondo y líneas de difracción poco intensas. En este sentido, sólo se consideran líneas suficientemente destacadas sobre el fondo o aquellas que se confirman en otros diagramas con mayor intensidad.

Con estas consideraciones previas y comparando las líneas de difracción de los compuestos, según los datos bibliográficos, con las obtenidas para los patrones de óxido de torio y de tetrafluoruro preparado, se confirma el estado de cristalización de ambos, y la ausencia de espaciados anómalos en el patrón de ThO_2 . Por otro lado, la muestra de tetrafluoruro corresponde con el $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde $n = 0,5$ a 2, con la salvedad de que aparecen líneas

de difracción por debajo de $2,30 \text{ \AA}$, que es la última tabulada ($2\theta > 40^\circ$).

De la misma manera la muestra M1, que por deter-minación analítica tiene una transformación total ($\alpha = 1$), presenta idénticos espaciados y la misma intensidad rela-tiva que el patrón de $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; por lo tanto, puede dedu-ciirse que éste es el hidrato obtenido por reacción hetero-génea entre ThO_2 y FH en solución, lo cual coincide con la composición molar obtenida en el análisis de la fase s^óli-da reaccionada, a pesar de que, como ya se señaló al dis-cutir el método analítico, el agua de composición no se obtiene directamente, sino que es un dato secundario y va afectado de la suma de todos los errores cometidos en las determinaciones analíticas. Esto es un buen índice de la bondad del método clásico de análisis empleado.

Las muestras M2, M3 y M4 no presentan ninguna línea correspondiente a tetrafluoruro de torio ni a ningún otro compuesto intermedio; sin embargo, el grado de transfor-mación determinado químicamente, aunque bajo, es aprecia-ble. Esto induce a pensar que, por iniciarse el ataque con la fluoración de los puntos activos superficiales, sin que llegue a formarse una estructura cristalina inter-media, dichos iones fluoruro son lo suficientemente efec-tivos como para inestabilizar la estructura reticular del óxido de torio, hasta el punto de hacerlo soluble en un medio tan poco agresivo como puede ser el $\text{NO}_3\text{H } 0,1\text{N/}$ $(\text{NO}_3)_3\text{Al } 3,5\text{N}$. Esto estaría de acuerdo con el papel cata-

lizador que sobre el proceso de disolución del óxido de torio (Cf. 1.2.2.) ejercen los iones fluoruro; asimismo, conviene señalar que el $\text{ThO}_2(\text{I})$ empleado, es bastante poroso ($\text{S.E.} = 13,6 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo cual parte del ataque se producirá en el interior de los poros y que las modificaciones que pueda producir no pueden ser vistas por difracción superficial de rayos X, o bien, si el haz consigue penetrar en el interior del poro, presentará difracciones distorsionadas sin interpretación lógica; quizás este efecto puede relacionarse con el crecimiento de una banda de difracción entre 9 y 10° (2θ), que es poco marcada en el ThO_2 y en el patrón de tetrafluoruro de torio y en M1, pero que se va acentuando desde M2 a M7.

En la muestra M5 aparecen los espaciados del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de $5,90 \text{ \AA}$ claramente definido, si bien poco intenso respecto a la muestra M1 de transformación total, y los de $4,37$; $3,95$ y $3,68 \text{ \AA}$ sumamente débiles aunque suficientemente detectables. Esto lleva a pensar que la estructura cristalina del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es aún muy deficiente, lo cual es lógico pensando en que ha sido formado recientemente y que su baja concentración en la fase sólida no permite un agrupamiento cristalino compacto. Por otro lado, la ausencia de compuestos intermedios es coherente con el mecanismo señalado por Shying, Florence y Carswell (1970, 1972), que señalan que el segundo paso de la reacción del ThO_2 con F^- es la formación del complejo ThF_2^{2+} .

soluble en el medio, el cual, lógicamente, formará en exceso de iones fluoruro el compuesto insoluble ThF_4 que se depositará en las proximidades del punto de la solución en el cual se ha formado, es decir, sobre la propia superficie de la fase sólida.

En las muestras M6 y M7 aparecen las líneas completas, casi completas en M6, del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con intensidad absoluta creciente, y por tanto coincidente con el hecho de haberse alcanzado una transformación mayor. Sin embargo, se presentan determinadas anomalías que pueden resumirse en la forma siguiente:

- 1.- Cuatro espaciados, los de 3,95; 2,16; 2,13 y 2,01 Å tienen intensidades relativas, con respecto al de 5,89 Å del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que son mayores en M6 que las correspondientes y que en M7 alcanzan nuevamente valores próximos e incluso en un caso inferior (3,95 Å) que las correspondientes en el patrón de $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- 2.- Las intensidades relativas del espaciado de 3,68 Å y del de 3,10 Å, son mayores en M6 y en M7 que las correspondientes al patrón.
- 3.- El espaciado de 2,05 Å presenta en M6 menor intensidad relativa que en el patrón.
- 4.- Aparece en M6 un nuevo espaciado, el de 3,16 Å, espaciado que no es posible averiguar si aparece o no en M7 por estar en una zona intermedia entre dos líneas muy notables del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Asimismo, son de nueva

aparición los espaciados de 2,53; 1,78 y 1,74 Å en M7; en M6 aparece una banda difusa entre 8,04 y 7,37 Å, que en M7 parece definirse en los espaciados de 7,37, 7,25 y 7,08 Å.

- 5.- En M7 están mejor definidas las líneas correspondientes a los espaciados de 1,49, 1,46, 1,40, 1,38, 1,36, 1,34, 1,27, 1,26, 1,23 y 1,116 Å que en el patrón el cual presenta, para los mencionados valores líneas de baja resolución.

Todas estas anomalías conducen a pensar que el tetrafluoruro de torio formado por reacción entre el ThO_2 y el ácido fluorhídrico en solución, alcanza un alto grado de cristalización, lo cual es concordante con el hecho de que su formación es lenta y gradual.

Por otro lado, la aparición de las líneas de difracción mencionadas en el punto 4 puede ser consecuencia de la formación de la estructura correspondiente al ThOF_2 , aunque conviene hacer resaltar el hecho de que la mayor parte de las líneas más intensas de éste, o se interfieren con líneas del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o del ThO_2 por lo cual no son detectables, o corresponden a planos de difracción caracterizados por altos índices de Miller y, por tanto, sólo aparecerán si este compuesto alcanza, por lo menos, un grado medio de estructuración cristalina, fenómeno que no puede esperarse en un proceso de este tipo. Esto, unido al hecho de que no existe una tabulación completa de los espaciados del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y junto a la consideración, pu-

ramente geométrica, de que el ThOF_2 , caso de formarse, lo hará predominantemente de tal forma que su eje a_0 se encuentre en la dirección del eje c_0 del $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ya que ambos son de magnitudes comparables, favorecerá la creación de direcciones de difracción preferentes, mientras que otras no llegarán a producirse. Así pues, no es posible, con los datos presentes, dar una respuesta definitiva acerca de la formación del ThOF_2 como fase intermedia, aunque si puede decirse que se han encontrado indicios de que llega a formarse en una fase de reacción avanzada; posteriores trabajos tendrán que confirmar o no esta hipótesis. Sin embargo, la formación del ThOF_2 , no sólo concuerda con datos similares acerca de la formación de UO_2F_2 en reacciones de fluoruración de UO_2 (Steindler y Steidl, 1958; Idrissi, 1971; Sakurai, 1974), sino que puede explicarse desde el punto de vista químico; en efecto, una vez recubierto el óxido de torio por una capa de tetrafluoruro y habiéndose alcanzado un alto grado de fractura de la estructura cúbica inicial, la formación del complejo ThF_2^{2+} , al cual se ha atribuido la ausencia de compuestos intermedios en las etapas iniciales, no estará favorecida frente al proceso de inserción paulatina de iones fluoruro en una estructura ya muy deformada, sino que por el contrario, destruida la estructura reticular debe de favorecerse cualquier proceso que tienda a conseguir la mayor estabilidad posible, es decir a completarse la estructura cristalina del ThOF_2 .

Por otro lado la formación de este compuesto requiere el tratamiento de mezclas equimoleculares de ThO_2 y ThF_4 a 900°C en atmósfera inerte (D'Eye, 1958), condiciones muy alejadas del proceso sufrido por el óxido de torio en su reacción con el FH y en su posterior secado; todo lo cual incide en la afirmación que el ThOF_2 , caso de que su formación se confirme, sólo puede atribuirse al ya mencionado mecanismo de inserción de iones fluoruro en la estructura reticular del ThO_2 .

4.2.2.2. Análisis cuantitativo

Para las determinaciones del grado de transformación se ha tenido en cuenta la posibilidad de separar cuantitativamente el tetrafluoruro del óxido de torio dado que el primero, cuando está recientemente formado, es soluble en medios complejantes del torio o del flúor que no afectan al segundo. De los medios complejantes que cabe emplear (Kolthoff, 1961), se ha seleccionado el Al^{3+} en medio nítrico; en las condiciones experimentales empleadas, NO_3H 0,1 N - $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ 3,5 N, y dado el gran exceso existente de iones Al^{3+} sobre la cantidad de iones F^- a complejar, se formará la especie AlF^{2+} cuya constante de equilibrio es:

$$K_1' = 6.10^3 \quad [4.10]$$

Del trabajo de D'Eye y Booth (1957), se comprueba que el tetrafluoruro de torio puede formar tres hidratos

diferentes:

- 1) $\text{ThF}_4 \cdot 2,5\text{-}3\text{H}_2\text{O}$, ($\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), pseudotetragonal, que se forma por la adición de un ligero exceso de FH a la solución de Th(IV) y separando el precipitado inmediatamente de las aguas madres.
- 2) $\text{ThF}_4 \cdot 0,5\text{-}2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{ThF}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), ortorómbico, que se prepara exactamente igual que el anterior, pero esperando 48 horas antes de separar el precipitado.
- 3) $\text{ThF}_4 \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{ThF}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), (composición probable), que se origina por degradación térmica de los dos anteriores; a partir de 1 calentando a 100°C en vacío y a partir de 2 calentando a 250°C en vacío.

Cuando el precipitado está en contacto con las aguas madres durante un tiempo intermedio, el tetrafluoruro formado es una mezcla de las especies 1 y 2.

El hecho de que a temperaturas tan bajas como puede ser 100°C se produzca ya una transformación de fase entre los hidratos de tetrafluoruro de torio, hace que las condiciones de secado a las que son sometidas las muestras tratadas con FH, previamente a su análisis, se hayan fijado con sumo cuidado para evitar, por un lado, dichas transformaciones de fase y, por otro lado, procesos de insolubilización del tetrafluoruro en medios complejantes por envejecimiento del precipitado. Por ello, todas las muestras han sido analizadas inmediatamente después de ser preparadas. El secado se efectúa por impregnación en

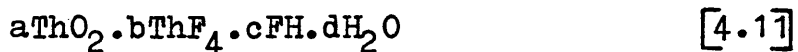
acetona y exposición bajo lámpara infrarroja, cuidando que la temperatura no sobrepase los 65°C.

Dado que la única forma de congelar la reacción es la separación rápida de las fases seguida de sucesivos lavados del residuo sólido con agua para eliminar los iones flúor de empapamiento, pero recordando que la reacción de transformación no es inmediata, sino que, por el contrario, tiene un periodo de inducción y de reacción apreciable, cabe pensar que el tetrafluoruro de torio formado corresponderá al descrito en el apartado 2 anterior, es decir, se tratará de $\text{ThF}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (resultado confirmado por los difractogramas), al cumplirse las condiciones propias de una precipitación homogénea.

En cada muestra se determina por triplicado,

- 1 - flúor total por disgregación y volumetría de precipitación.
- 2 - torio combinado con flúor por disolución selectiva.
- 3 - torio en forma de óxido por gravimetría.
- 4 - agua por diferencia.

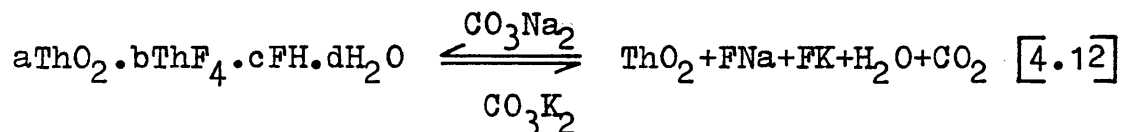
La composición prevista del precipitado sólido será:



La presencia previsible de FH en la composición es debido a la presencia de iones flúor quimisorbidos en los puntos activos superficiales y no a la propia inclusión de FH molecular. El cálculo del grado de transformación, α ,

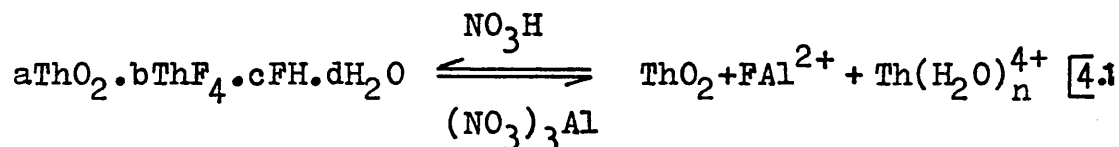
así como de la composición molar de la fase sólida final se ha efectuado en la forma siguiente:

1. La reacción de disgregación es la siguiente:



dado que el óxido de torio no es atacado por carbonatos alcalinos fundidos (Kolthoff, 1961).

2. La reacción de disolución selectiva es:



según se ha discutido anteriormente.

3. Sean F, I y S los valores medios expresados como tanto por ciento en peso, respecto a la masa de sólido analizado en cada determinación de flúor, torio en forma insoluble (óxido) y torio en forma soluble (fluoruro) obtenidos en los párrafos a-13, c-1 y b-6 del apartado 3.2.1, respectivamente.

Se tiene

$$\alpha = \frac{S}{I + S} \times 100 \quad [4.14]$$

4. La relación

$$n = \frac{\text{moles de fluoruro}}{\text{moles de Th en forma flúor}} \quad [4.15]$$

puede ser igual, menor o mayor que 4. En el segundo caso, bien la disgregación no ha sido completa, bien la estructura cristalina del óxido de torio está lo suficientemente deteriorada como para que el torio en for-

ma aún no de fluoruro sea soluble en el medio. Este hecho último ha sido comprobado experimentalmente, para casos en los que, o el tiempo de disolución o la temperatura de disolución sobrepasen los límites señalados en 3.2, siempre y cuando haya existido una transformación notable. En todo caso, si $n < 4$, se recomienda repetir el análisis.

Si $n = 4$, el tanto por ciento de tetrafluoruro en la muestra inicial es:

$$\% \text{ThF}_4 = F + S \quad [4.16]$$

Si $n > 4$, y el dato está comprobado y no puede atribuirse a errores experimentales, la muestra estudiada posee iones flúor asociados en los puntos activos de la superficie del óxido. Para determinar la cantidad de iones flúor en exceso, se calcula el flúor necesario para la combinación total del torio en forma soluble, FN, en la forma siguiente:

$$\text{FN} = S.232/76 \quad [4.17]$$

y por tanto

$$(F - \text{FN}).20/19 \quad [4.18]$$

es el tanto por ciento de flúor (expresado en FH) combinado en los puntos activos de la superficie del óxido.

La relación

$$A = \frac{(F + S).264}{1.308} \quad \text{si } n = 4 \quad [4.19]$$

o bien

$$A = \frac{(FN + S).264}{I.308} \quad \text{si } n > 4 \quad [4.20]$$

suministra la proporción de moles de fluoruro a moles de óxido; si A es mayor que 1, el componente mayoritario de la muestra problema es el tetrafluoruro y la composición deberá ser expresada como moles de óxido por mol de fluoruro, es decir, en la forma 1/A.

5. La relación molar ácido fluorhídrico a óxido es:

$$B = \frac{(F-FN).264}{I.20} \quad \text{si } n > 4 \quad [4.21]$$

No se han encontrado casos en los que $n > 4$ para compuestos de proporción mayoritariamente de tetrafluoruro; esto puede atribuirse a dos causas; por un lado, para un método con un determinado error estadístico, las determinaciones de menor cantidad de sustancia son menos exactas; sin embargo se han encontrado casos en los que, a pesar de ser muy pequeña la cantidad de fluoruro determinado la relación se ajusta muy exactamente a 4, mientras que para otros, de parecida composición $n = 5,4$. Esto indica a pensar que, efectivamente, puede llegar a determinarse los iones flúor quimisorbidos en la superficie del óxido de torio, proceso que se verifica especialmente en las etapas iniciales de la reacción, es decir, para $\alpha \ll 1$.

6. La proporción de agua se calculó por diferencia:

$$M = 100 - (S + F + I) \quad [4.22]$$

y los moles de agua, dato puramente indicativo ya que está afectado por la suma de todos los errores analíticos, se calculan como:

$$G = \frac{M.264}{I.18} \quad \text{o bien} \quad G = \frac{M.308}{S.18} \quad [4.23]$$

según que el compuesto mayoritario de la fase sólida sea el óxido o el tetrafluoruro, respectivamente.

4.2.2.3. Factores que influyen en la conversión del óxido de torio en tetrafluoruro

El proceso total debe incluir los siguientes pasos (cf. 1.2.5 y Apéndice 1).

- 1.- Transporte de la especie reactiva desde la fase líquida a la interfase sólido-líquido.
- 2.- Adsorción de dicha especie en la superficie sólida.
- 3.- Reacción en la superficie del sólido.
- 4.- Desorción del producto primario de la reacción.
- 5.- Transformación de este último en el producto final, que en este caso es ThF_4 .

A estos pasos cabe añadir los siguientes:

- 6.- Reacciones de condensación del FH para dar F_2H_2 e ionización de ambos como paso previo o simultáneo del 1.
- 7.- Difusión de la especie reactiva en los poros del sólido inicial como parte del paso 1.
- 8.- Penetración de los átomos de la especie reactiva en

el retículo cristalino del sólido, provocando la dilatación de éste (Idrissi, 1971), como paso si multáneo del 2.

- 9.- Difusión interna de los productos de reacción a través de la nueva fase sólida, como parte final del paso 4 anterior.
- 10.- Consolidación y deshidratación del retículo cristalino del ThF_4 , como etapa a considerar en el pa-
so 5.

El mecanismo propio de cada una de estas etapas depende de un número tal de parámetros que no es posi-
ble, como parte de un sólo trabajo, evaluarlos en su to
talidad, cosa que, por otro lado, tampoco es necesario
dada la finalidad del aquí comentado y que no es otra
que evaluar las posibilidades de separación de torio y
protactinio. De ahí que el estudio se haya limitado a
la influencia de la concentración de FH, relacionada
con la cantidad presente de ThO_2 y el volumen del siste-
ma, de la temperatura y de la agitación, puesto que son
parámetros de control inmediato en un proceso de posi-
ble aplicación práctica.

Concentración de FH y relación $[\text{FH}] / \text{ThO}_2$

Las correspondientes experiencias (Cf.3.2.2.) se
han diseñado de tal manera que se pudiera obtener infor-
mación sobre el efecto de la concentración de FH, rela-

cionada ésta, a su vez, con la cantidad de ThO_2 puesta en juego y el volumen de la fase líquida. Teniendo presente que, al ser el resultado de la reacción un compuesto insoluble, parece que, en principio, el comportamiento del sistema ha de seguir lo previsto en el modelo del núcleo decreciente (Cf. Apéndice 1) o los resultados de su perfeccionamiento por Sohn y Szekely (1974) y por Park y Levenspiel (1975), en cualquiera de los cuales la variación con el tiempo de la cantidad transformada de fase sólida inicial (α) depende precisamente de la relación entre la concentración de reactivo en la fase fluida y la densidad molar del sólido en el sistema.

Para contrastar los resultados experimentales recogidos en la Tabla 3.5 con este modelo, se ha tenido en cuenta que, tanto si la reacción está controlada por la difusión en la capa de producto sólido, como si el control es debido a la propia reacción química (Cf. Apéndice 1), y para partículas esféricas se verifica que:

$$f(\alpha) = K \cdot \frac{C}{\rho_s} \quad [4.24]$$

incluyendo en K todos los demás parámetros, así como t que es constante para todas las experiencias reseñadas; en consecuencia, la representación de $f(\alpha)$ en función de C/ρ_s debe ser una línea recta de pendiente K , si el proceso aquí estudiado se ajusta a este modelo. En la

Tabla 3-6 se recogen los valores de $f(\alpha)$ y de C/ρ_s calculados a partir de la información contenida en la Tabla 3-5 mientras que en la Fig. 3.2 se representa $f(\alpha)$ en función de C/ρ_s .

Se aprecia así que:

- a) Para $C/\rho_s \leq 8$ los datos experimentales siguen muy satisfactoriamente la ecuación correspondiente a procesos controlados por la difusión a través de la capa de producto sólido de la reacción.
- b) Para $C/\rho_s > 8$ los resultados experimentales no cumplen lo previsto por el modelo del núcleo decreciente.

Ahora bien, según el desglose de la curva total de reacción que caracteriza el modelo del núcleo disgregado de Park y Levenspiel (Cf. Apéndice 1), los valores de $f(\alpha)$ reseñados en la Tabla 3-5 se pueden clasificar en tres grupos correspondientes a las etapas de iniciación, propagación y terminación, de tal modo que cabe establecer la siguiente correspondencia:

Etapa de iniciación: $C/\rho_s \leq 8$

Etapa de propagación: $8 < C/\rho_s \leq 12$

Etapa de terminación: $12 < C/\rho_s$

Por otro lado, según el mismo modelo, el avance de la reacción va acompañado de la división de las partículas iniciales del sólido en gránulos de menor tama-

ño, lo cual explica la desviación de parte de los resultados experimentales respecto al modelo del núcleo decreciente, donde no se tiene en cuenta este proceso.

En efecto, extrapolando en la curva 2 de la gráfica el tramo recto inicial, se obtiene para $C/\rho_s = 12$, $f(\alpha) = 0,03$, mientras que el valor experimental correspondiente es de 0,09, verificándose:

$$\frac{[f(\alpha)]_{\text{real}}}{[f(\alpha)]_{\text{calc}}} = 3 \quad [4.25]$$

Pero si se tiene en cuenta que $f(\alpha) = t/\tau$ y el valor de τ , (Tabla 1 del apéndice 1), resulta:

$$\frac{\tau_{\text{cal}}}{\tau_{\text{real}}} = \frac{R_{\text{cal}}^2 \cdot D_{\text{real}}}{R_{\text{real}}^2 \cdot D_{\text{cal}}} = 3 \quad [4.26]$$

como, en principio, puede aceptarse que D sea constante para cada valor de C/ρ_s , se obtiene:

$$R_{\text{cal}} = 1,73 R_{\text{real}} \quad [4.27]$$

es decir, para que se cumplieran las previsiones del modelo del núcleo decreciente, las partículas reaccionantes tendrían que tener un radio 1,73 veces mayor que el de las que intervienen en el proceso. Como, por otro lado, la divergencia ocurre a partir de un estadio avanzado de la reacción y no antes, hay que admitir que ésta progresa con desmoronamiento de las partículas iniciales.

Procediendo de la misma manera respecto a $C/\rho_s = 16$,

resulta que:

$$R_{cal} = 3,9 R_{real} \quad [4.28]$$

es decir, el proceso de desmoronamiento es tanto más os tensible cuanto más avanzada está la reacción, lo cual de nuevo coincide con las previsiones del modelo del núcleo disgregado.

Si se aplica el mismo procedimiento a los puntos correspondientes de la curva 1, resulta:

$$R_{cal} = 1,85 R_{real} \quad \text{para } C/\rho_s = 12 \quad [4.29]$$

$$R_{cal} = 3,6 R_{real} \quad \text{para } C/\rho_s = 16 \quad [4.30]$$

valores que coinciden muy apreciablemente con los dados en [4.28] y [4.27], de lo que cabe inferir que, si bien inicialmente la reacción está controlada por procesos de difusión, deja de estarlo en cuanto es notoria la fragmentación, lo cual es aceptable teniendo en cuenta que cuanto menor sea el diámetro de la partícula resultante, menor será también el espesor relativo de la capa de producto formado y menor la resistencia a la difusión.

Influencia de la agitación

Los resultados de la Fig. 3.3 obtenidos con un valor de $C/\rho_s = 16$, ponen de manifiesto que la velocidad de reacción depende de la agitación hasta valores comparativamente elevados de ésta, por lo cual hay que suponer que la velocidad de transferencia de materia en

la interfase depende del área efectiva de contacto entre el sólido y el líquido y del espesor de la capa límite. El entorno muy limitado de velocidades de agitación que los medios de trabajo disponibles han impuesto, impide evaluar cuantitativamente este efecto.

Conviene, sin embargo, destacar el hecho de que los resultados experimentales sigan aproximadamente una ley de la forma:

$$\alpha = K_1 \cdot e^{K_2 \cdot t} \quad [4.31]$$

donde cabe asignar a K_2 los valores:

$$6,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \text{para} \quad 2400 \text{ r.p.m.}$$

$$5,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \text{para} \quad 1700 \text{ r.p.m.}$$

$$2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \text{para} \quad 23 \text{ v.p.m.}$$

Esto indica que la velocidad de reacción aumenta a lo largo del tiempo, lo cual concuerda cualitativamente con las previsiones del modelo del núcleo disgregado, donde el desmoronamiento de la partícula inicial para dar lugar a otras de menor tamaño facilita la transformación de la fase sólida, tanto más cuanto en este proceso han de generarse nuevos centros activos como consecuencia de la dislocación de la partícula inicial, análogamente a lo que ocurre en las reacciones autocatalizadas (Bamford y Tipper, 1969); así la fragmentación conduce al aumento de la superficie reactiva y favorece la

adsorción de iones F^- , primera etapa de la transformación del ThO_2 en ThF_4 .

Influencia de la temperatura

Las experiencias correspondientes (Tabla 3.8), se han realizado con un dispositivo convenientemente termostatado para controlar con un grado suficiente de confianza el parámetro estudiado. Esto ha obligado a emplear velocidades de agitación comparativamente bajas, compensándose su efecto mediante el mantenimiento de un valor de C/ρ_s muy elevado ($C/\rho_s = 80$). Los resultados de la Tabla citada indican que es posible obtener por este camino transformaciones extensas en tiempos relativamente breves. De la representación de los mismos (Fig. 3.4), se deduce que la energía aparente de activación es de 13 Kcal/mol, valor muy superior al propio de una reacción controlada por procesos de difusión y también al de la reacción de intercambio iónico con que, según Takeuchi y Kawamura (1972), se inicia la reacción entre el FH y el ThO_2 . Este valor, por otro lado, se aproxima al obtenido por Shying y Florence (1972) para la disolución del ThO_2 en NO_3H en presencia de FH (18 Kcal/mol) en el que también tiene lugar la destrucción del retículo cristalino del ThO_2 .

Merece destacarse que, en las condiciones de estas experiencias, donde la relación C/ρ_s es muy elevada,

se verifica que:

$$\alpha = 1 - e^{-K_3 \cdot t} \quad [4.32]$$

es decir, el orden aparente de la reacción es uno, como cabría esperar de un sistema cuasi homogéneo resultante de una fragmentación muy rápida de las partículas iniciales; a partir de este momento, la velocidad de reacción vendría controlada por la de formación de nuevos centros activos y, en último término, por el mecanismo que los crea y que, según Shying y Florence (1972) es la desorción del ThF_2^{2+} formado en la superficie de los gránulos, proceso al que correspondería la energía de activación determinada.

Otros aspectos

Según Shying y Florence (1972), el ataque del ThO_2 con FH conduce a la formación de ThF_2^{2+} que pasa a la fase líquida (Cf. 1.2.2); la presencia en este medio de un exceso de FH ha de conducir a la formación inmediata de ThF_4 que precipita (Kolthoff, 1961).

Así pues, la especie reactiva F^- interviene al principio del proceso total, como iniciador del mismo, y al final, para a partir de un compuesto intermedio, dar el producto definitivo ThF_4 . Por consiguiente, cabe considerar que la transformación de ThO_2 en ThF_4 incluye las siguientes etapas:

- 1 - Transporte de iones F^- a la interfase.
- 2 - Adsorción de éstos.
- 3 - Reacción de intercambio iónico con los iones OH^- presentes en la superficie.
- 4 - Reacción de los grupos $-ThF$ de la superficie con iones F^- para dar ThF_2^{2+} .
- 5 - Desorción del ThF_2^{2+} .
- 6 - Conversión del ThF_2^{2+} en ThF_4 y precipitación.

La velocidad de reacción parece depender de la del paso 5 puesto que es la que da lugar a la creación de nuevos puntos activos.

4.2.3. Lixiviación de protactinio

La labor realizada sobre la transformación del ThO_2 en ThF_4 ha puesto de manifiesto cuales son las condiciones más adecuadas para conseguirla dentro de tiempos asequibles y que, además, tiene lugar con desmoronamiento de la estructura cristalina inicial y formación de otra con, presumiblemente, una etapa intermedia en el que el torio está en solución.

Estas características, particularmente favorables desde el punto de vista de la posibilidad de separar el torio del protactinio por lixiviación del último, no aparecen con otros agentes complejantes de éste. Cabe

citar entre ellos el SO_4H_2 (Cf. 1.2.4), que también ha sido utilizado para solubilizar el ThO_2 (Kolthoff, 1961) pero con el que se logra este fin después de un ataque muy prolongado a alta temperatura; por otro lado, los ensayos sobre la lixiviabilidad del protactinio con SO_4H_2 hechos en el curso de este trabajo y no descritos en la parte experimental por tener este carácter, no han dado resultados ni mucho menos tan prometedores como los obtenidos con FH.

4.2.3.1. Correlación entre la lixiviación del protactinio y la transformación del óxido de torio y definición de las condiciones de trabajo

El primer aspecto que cabe dilucidar respecto al comportamiento del sistema $\text{ThO}_2(\text{Pa})\text{-FH}$, es si la lixiviación del protactinio sigue un curso rigurosamente paralelo al de la reacción de transformación del ThO_2 en medio FH; si así fuera habría una correlación lineal entre la actividad lixiviada de aquél y la fracción transformada del ThO_2 . Para esclarecer este aspecto se han realizado las experiencias descritas en los párrafos 3.3.1 a 3.3.3, cuidando en primer lugar, de minimizar las fuentes presumibles de error.

En este sentido, se ha evaluado, en primer lugar, la necesidad de introducir alguna corrección por el aumento de la concentración del FH en el curso de cada ex-

perencia, en especial en aquellas series en las que la agitación se verifica con corriente de aire y a temperatura superior a la ambiental, corrigiéndose los datos mediante una curva de calibrado preparada. Por otro lado, se ha comprobado que el error introducido por la toma de muestras de la solución lixiviada es inferior al 0,1 % y, por tanto, despreciable frente a otras causas presumibles de error.

Otro aspecto tomado en consideración, por lo menos para obtener resultados indicativos, es la naturaleza de la fase sólida y la influencia que puede tener en el curso de la lixiviación la forma química del protactinio presente en ella. Con este fin se han preparado diversas matrices de $\text{ThO}_2(\text{Pa})$ según se indica en 3.3.1. De ellas, la matriz tipo A puede considerarse como sintética; el protactinio que contiene no ha sido formado "in situ" por una reacción nuclear, sino incorporado mediante un proceso de coprecipitación de los hidróxidos en medio alcalino y posterior calcinación a 1000°C , a partir de soluciones nítricas de ambos elementos después de tomar las precauciones necesarias para eliminar los iones flúor inicialmente presentes en ambos casos; en estas condiciones el protactinio estará presente, presumiblemente como óxido de composición Pa_2O_5 (Cf. 1.2.4).

En las demás matrices preparadas, el protactinio se ha formado "in situ" por reacción nuclear de captura

radiante. De ellas, la B es representativa del material mayoritariamente utilizado en este trabajo sin otra modificación que la irradiación con neutrones. La C difiere de ella por un calentamiento a 1000°C durante 3 horas, cuyo objeto es facilitar la estabilización de las estructuras cristalinas que hayan podido ser perturbadas por la irradiación con neutrones y la interacción con la radiación gamma del núcleo del reactor; es el proceso de recocido habitualmente empleado en el estudio de los efectos de las radiaciones nucleares sobre los sólidos. La matriz D es análoga a la C con la única salvedad que el calentamiento ha sido previo a la irradiación con vistas a evaluar el efecto correspondiente al material comúnmente utilizado. Las matrices E, F y G corresponden a un ThO_2 distinto a este último, cuyas características se han dado anteriormente (Cf. 3.3.1); su utilización va encaminada a apreciar como influye este hecho frente a la lixiviación del protactinio formado "in situ", como en las B, C y D, y cual es el efecto adicional de la temperatura de calcinación del hidróxido. Ahora bien, sólo con la matriz B se ha establecido la correlación entre el grado de lixiviación (α_L) y el de transformación del ThO_2 (α) hasta el valor 1 de este último. Los estudios hechos con las demás matrices son mucho más limitados y, como se ha dicho ya, los resultados obtenidos y las conclusiones a las que cabe llegar son meramente indicativas.

Los valores de α_L y de α se han obtenido con el esquema operativo resumido en la Fig. 3.5, donde se aprecia que, para la determinación de α se han utilizado las mismas técnicas que para el seguimiento de la reacción de transformación del ThO_2 . Las medidas de radiactividad necesarias para calcular α_L se han hecho sobre el pico de 311 keV del espectro de radiación gamma del protactinio-233 para evitar el error que se produciría, si se utilizara el simple recuento total de la actividad gamma, por la presumible presencia de otros emisores de esta radiación producidos por captura radiante de neutrones por las impurezas del ThO_2 o por fisión del mismo con neutrones rápidos.

Es oportuno destacar que sólo se considera protactinio lixiviado el presente en la fase líquida y que no se ha hecho ningún esfuerzo para recuperar el que pudiera estar ocluido en el ThF_4 formado, cuestión que podría ser objeto de un trabajo posterior.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3-9 y en la Fig. 3.6; abarcan todo el entorno de variación de α y de α_L para la matriz B, mientras que para la F llegan sólo hasta la mitad del mismo. Se aprecia así que, para la matriz B la curva de correlación tiene la forma de sigmoide asimétrica, mientras que para la F es una recta con una pendiente igual a 1,11.

En la curva correspondiente a la matriz B se aprecian dos zonas, una inicial y otra final en las que hay retención del protactinio en la fase sólida residual; en la primera, donde la cantidad relativa formada de ThF_4 es aún muy reducida, la retención puede producirse mayoritariamente en los poros del ThO_2 no atacado, mientras que en la parte final, esto puede tener lugar en el propio ThF_4 .

El hecho de que con la matriz F esto no ocurra y que incluso la pendiente de la recta de correlación sea algo mayor que 1, hay que atribuirlo a la naturaleza muy distinta de la superficie de esta matriz respecto a la B, puesta de manifiesto, por un lado, en que su superficie específica es considerablemente menor y en que también lo es la concentración de centros activos; se deduce esto último del hecho de que las condiciones de ataque hayan tenido que ser más drásticas que con la matriz B y que, aún así, los tiempos necesarios para grados análogos de transformación hayan tenido que ser considerablemente mayores. La menor superficie específica ha de corresponder a una porosidad menor y a diámetros de poros mayores y, por tanto, a una probabilidad menor de retención del protactinio en su interior; por otro lado, con tiempos más prolongados de ataque y con igual resistencia a la difusión a través del ThF_4 del protactinio en ambas matrices, es menor la probabilidad de retención de

este último.

4.2.3.2. Efecto de la naturaleza de la matriz

Los resultados que se acaban de comentar y de justificar, siquiera cualitativamente, en cuanto a la influencia de la naturaleza de la matriz sobre la lixiviación del protactinio, se han ampliado a las demás matrices citadas en 3.3.1. Las experiencias se han citado en 3.3.3, dándoseles carácter de preliminares pues su objeto no era otro que el de seleccionar una matriz que permitiera obtener una lixiviación más completa en el menor tiempo posible.

Las cuatro matrices estudiadas, A, B, C y D se pueden clasificar en dos grupos, según los resultados recogidos en la Tabla 3-10 y en la Tabla 3-11; en uno quedan las A y D y, en el otro, las B y C; se caracterizan las primeras por su notable resistencia a la lixiviación y por lo contrario las segundas, pudiéndose establecer el siguiente orden de menos a más facilidad para la lixiviación:

- a) A 25°C, durante 1 y 3 horas: $A < D \ll C < D$, independientemente de la concentración de FH.
- b) a 50°C y 1 hora con $[FH] \leq 5M$: $A \simeq D \ll C < B$
- c) A 50°C y 3 horas con $[FH] \leq 5M$: $D < A \ll C \simeq B$
- d) A 50°C y 1 hora con $[FH] > 5M$: $D < A \ll B \leq C$
- e) A 50°C y 3 horas con $[FH] > 5M$: $D < A \ll C \leq B$

Este distinto comportamiento hay que atribuirlo al diferente modo de preparación y de tratamiento térmico de estas matrices, antes o después de la irradiación con neutrones, y a su repercusión en la forma química del protactinio que contienen, así como en la concentración de centros activos en la matriz, vista la importancia que tiene la transformación de ésta en ThF_4 sobre la lixiviación del protactinio.

Los resultados indicados permiten clasificar las matrices en dos grupos, formado uno de ellos por las A y D, al que cabe incorporar la F, y el otro por las B y C.

Dentro del primer grupo, la matriz A es totalmente sintética, habiéndose incorporado en ella el protactinio por un proceso de precipitación en medio alcalino, seguida de una calcinación, con lo que cabe esperar que el protactinio esté presente como óxido. Esta matriz es, en cuanto al ThO_2 , idéntica a la F, si bien en esta última el protactinio presente es resultado de una reacción nuclear; igual ocurre con la matriz D, aunque ésta solo difiere de la I, usada en todo el trabajo hecho sobre la transformación del ThO_2 en ThF_4 , en que ha sido calcinada a 1000°C antes de la irradiación. Pero los resultados experimentales señalan que esto es suficiente para que sea tan poco lixiviable como la A que, al igual que la E y la F se caracteriza por presentar una super-

ficie específica pequeña, comparada con la I, sin que ello, no obstante, sea causa suficiente para explicar este comportamiento, puesto que en la I, calcinada también a 1000°C durante 3 horas, no disminuye este parámetro. Cabe, por consiguiente, concluir que la lixivibilidad del protactinio resulta considerablemente afectada por la disminución de la concentración de centros activos en la superficie del óxido de torio resultante del modo de preparación de la matriz y, sobre todo, de la calcinación de ésta antes de la irradiación. Por otro lado, los resultados consignados bajo los epígrafes c), d) y e) anteriores indican que la matriz D es aún más resistente a la lixiviación que la A, lo cual pone de manifiesto la importancia de la calcinación previa, incluso en una matriz que, a falta de ella, se caracteriza por la facilidad con que se ataca con FH.

En lo referente a las matrices B y C, los resultados consignados demuestran que la primera, que corresponde a la I de las experiencias de transformación, es fácilmente lixiviable, siéndolo también, aunque en grado algo menor en general, la C que sólo difiere de la B en que ha sido calcinada durante 3 horas a 1000°C después de la irradiación con neutrones. Es evidente que la irradiación origina una gran distorsión de la red cristalina del óxido de torio por la transformación de iones Th^{4+} en Pa^{5+} y que esa estructura cristalina ten-

derá, en un tratamiento térmico prolongado, a la estabilización provocando la migración del protactinio hacia la superficie del grano, creándose defectos capaces de compensar, en parte, la desaparición de los puntos activos superficiales del óxido de torio. Este efecto compensante no aparecerá en la matriz D que ha sido previamente desactivada y después irradiada.

4.2.3.3. Parámetros que influyen en la lixiviación del protactinio

A la vista de los resultados obtenidos respecto a la influencia de la fase sólida (Cf. 3.3.3) y que se acaban de comentar, se ha elegido como matriz típica la denominada "B" para estudiar la influencia que, en la lixiviación, puedan tener los demás parámetros que caben considerar. Las razones de esta elección son, sobre todo, las siguientes:

- a) Garantía de disponer de una fase sólida homogénea en todas las experiencias, lo que elimina una causa frecuente e importante de imprecisión en los resultados.
- b) Fácil lixiviación del protactinio, digna de consideración desde el punto de vista de economía de tiempo.
- c) Es la misma matriz utilizada en las experiencias de transformación de óxido de torio en tetrafluoruro.

Respecto a este último criterio, conviene señalar

que, aunque no se va a incluir en este trabajo intento alguno para conocer la correlación entre lixiviación y transformación con más detalle de lo ya expuesto en 3.3.2 y en 4.2.3.1, la utilización de la misma matriz en ambas partes de este estudio contribuye a poder explotar con cierta eficacia dicha correlación.

Los parámetros que se han tomado en consideración son la concentración de FH, la densidad molar del sólido en la fase líquida y la temperatura.

Aunque la variación de la velocidad de agitación debe jugar un papel importante en la lixiviación, de modo análogo a como lo hace en la transformación del óxido en fluoruro, se ha descartado el estudio de su influencia para mantener este trabajo dentro de unos límites convenientes. De las diversas opciones posibles respecto a este parámetro, se ha elegido, como dispositivo experimental el 9 (Cf. 3.1.1), ajustando la velocidad a 50 vaivenes por minuto. Las razones para ello han sido:

- a) Garantizar la máxima reproducibilidad de los resultados, al realizar las experiencias en condiciones tales que los defectos de ajuste mecánico de la velocidad de agitación tienen una influencia mínima al ser baja la velocidad de agitación.
- b) Posibilidad de tomar muestra de la fase líquida a lo largo de toda la experiencia sin perturbar el sistema.

c) Posibilidad de llevar simultáneamente varias experiencias con velocidad idéntica de agitación para todas ellas, lo que significa eliminar la influencia de este parámetro.

Esto último significa, por otro lado, mantener constante la influencia de la difusión en la velocidad de reacción.

La proporción entre fase sólida y líquida y la concentración de FH se han elegido de tal modo que la transformación del ThO_2 en ThF_4 tenga lugar según una cinética de primer orden (Cf. 4.2.2.3); así, los valores de ρ_s y C son los que figuran al pie de la Tabla 3-14, donde ρ_s es el número de moles de ThO_2 por litro de fase líquida y C es la concentración molar total de FH. Ciertamente, hubiera sido más correcto utilizar en lugar de esta última la actividad de los iones F^- , puesto que son los que entran en juego tanto en la transformación del ThO_2 (Shying, Florence, Carswell, 1970 y 1972; Takeuchi, Hanson y Wadsworth, 1971), como en la formación de los fluoruros solubles de protactinio (Cf. 1.2.4), pero debe tenerse en cuenta que las tablas que cabe utilizar para determinar $[\text{F}^-]$ en función de la inicial C se limitan a valores de esta última de, como máximo, 4N.

Por otro lado, en las experiencias reseñadas en 3.3.4 y que se comentan a continuación, se ha tratado de mantener el grado de lixiviación dentro de valores pequeños, no solo por economía de tiempo, sino, sobre todo,

para mantener el proceso dentro de los límites en los que cabe esperar que sea lineal la velocidad de avance de la interfase en los granos de la fase sólida.

Influencia de la concentración de FH y de la densidad molar del sólido

La representación gráfica de los resultados recogidos en la Tabla 3-13, contenida en las Figs. 3.10 y 3.11, permiten establecer las correlaciones de la Tabla 3-14, siquiera a partir de los valores del tiempo en que la precisión de dichos resultados empieza a ser suficiente. Se advierte así lo siguiente:

- a) El cociente $(\alpha_L)_1/(\alpha_L)_2$ es constante a lo largo del tiempo e igual a la relación $(C/\rho_s)_1/(C/\rho_s)_2$, donde ρ_s es igual para las dos curvas comparadas y C es igual, respectivamente, a 7 y 5M.
- b) Igual ocurre, habida cuenta del peso que hay que atribuir en este tipo de experiencias a errores sistemáticos, en el caso del cociente $(\alpha_L)_5/(\alpha_L)_6$ donde C es constante e igual a 5M y ρ_s vale, respectivamente, 0,083 y 0,125 moles de ThO_2 por litro.
- c) En el caso del cociente $(\alpha_L)_4/(\alpha_L)_5$, a medida que aumenta el tiempo, es decir que aumenta la precisión con que pueden tomarse las curvas correspondientes, tiende a un valor que, de nuevo, coincide con el respectivo de la relación C/ρ_s . También aquí $C = 5M$ y ρ_s vale 0,042 y 0,083 moles por litro.

d) Igual ocurre con el cociente $(\alpha_L)_4/(\alpha_L)_6$.

En cambio los valores de $(\alpha_L)_2/(\alpha_L)_3$ y de $(\alpha_L)_1/(\alpha_L)_3$ aunque constantes a lo largo del tiempo, son inferiores a los cocientes respectivos de ρ_s y de C ; es digno de mención que en estos casos, se comparan resultados de experiencias hechas con $C = 7$ y $5M$ con otra con $C = 2M$.

Se pone, por consiguiente, de manifiesto que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la relación C/ρ_s , por lo menos dentro del entorno donde es de esperar que la variación de la actividad F^- sea lineal respecto a la nominal del ácido.

Este comportamiento es justificable mediante simples consideraciones geométricas. En efecto, si se supone que las partículas atacadas son esféricas de igual radio R y que la interfase entre la parte atacada y la residual de cada partícula avanza isotrópicamente con una velocidad constante k , la fracción del sólido que ya ha reaccionado viene dada por:

$$\alpha = \frac{3k}{R} t - \frac{3k^2}{R} t^2 + \frac{3k^3}{R^3} t^3 \quad [4.33]$$

Ahora bien, el tiempo necesario para que concluya la reacción, es decir, para que la interfase haya alcanzado el centro de la partícula, viene dado por:

$$\tau = \frac{R}{k} \quad [4.34]$$

que, sustituido en [4.33], da:

$$\alpha = \frac{3}{\tau} t - \frac{3}{\tau^2} t^2 + \frac{3}{\tau^3} t^3 \quad [4.35]$$

Cuando $\alpha \ll 1$, $t \ll \tau$ cabe esperar que:

$$\alpha = \frac{3}{\tau} t \quad [4.36]$$

En rigor, y según el modelo del núcleo decreciente, (Cf. Apéndice 1), τ depende también de ρ_s , densidad molar del sólido en el sistema heterogéneo, definida por el número de moles presentes por unidad de volumen del sistema, y de C concentración del reactivo en la fase fluída:

$$\tau = \frac{\rho_s R}{k C} \quad [4.37]$$

por ello:

$$\alpha = k_E \frac{C}{\rho_s} t \quad [4.38]$$

donde $k_E = 3.k/R$.

Las discrepancias que, respecto a la ecuación [4.36] se aprecian en la Tabla 3-14 pueden atribuirse a:

- a) Errores experimentales, tanto más notorios cuanto en las comparaciones intervienen resultados de experiencias donde α_L es pequeño: principio de las curvas experimentales y los casos $(\alpha_L)_2/(\alpha_L)_3$ y, sobre todo, $(\alpha_L)_1/(\alpha_L)_3$.
- b) No constancia de k , como cabe esperar al principio de la reacción, lo cual explicaría, además de a), la

dispersión y el solapamiento de los resultados experimentales.

- c) El sistema utilizado no es homodisperso.
- d) Efecto de utilizar la concentración de FH en lugar de la actividad de los iones producidos en la ionización del FH propiamente dicho y de los resultados de su condensación.

Téngase en cuenta a este respecto, que en el caso que más se desvía de lo previsible según la ecuación [4.38], es el del cociente $(\alpha_L)_1/(\alpha_L)_3$ donde se comparan resultados obtenidos con FH 2M y 7M y donde se cumple que:

$$\frac{(C/\rho_s)_1}{(C/\rho_s)_3} = \frac{C_1}{C_3} \quad [4.39]$$

puesto que ρ_s es igual en el numerador y en el denominador. El valor obtenido de $(\alpha_L)_1/(\alpha_L)_3$ es sensiblemente inferior al de la relación [4.39] lo cual corresponde con lo que cabe esperar de la disminución del grado de ionización del FH al aumentar su concentración.

Influencia de la temperatura

Las curvas representativas de los datos experimentales (Fig. 3.12) no son tan simples como las propias de la transformación del ThO_2 en ThF_4 (Cf. 4.2.2.3.) y además, corresponden a una extensión de ésta más limitada, lo cual es posible experimentalmente gracias a la gran sensibilidad de los métodos radiométricos. Cabe así disponer de datos para tiempos compa-

rativamente muy cortos y distinguir tres zonas caracterizadas por valores distintos de energía de activación.

En la primera zona se obtiene un valor de 10,3 Kcal/mol, relativamente próximo al anteriormente determinado para la transformación del ThO_2 en ThF_4 , lo cual da idea de que en la fase inicial la velocidad de reacción viene controlada por la formación de ThF_4 .

En la última zona la energía de activación es de 5,5 Kcal/mol que puede interpretarse en el sentido de que en ella la reacción viene determinada o por la de intercambio iónico, ya comentado, en la superficie del ThO_2 , o por la difusión del complejo flúor-protactinio a través de la capa creciente de ThF_4 . No obstante, el hecho de que el efecto de la relación entre la concentración del ThO_2 y FH sea explicable mediante un modelo que no tiene en cuenta la difusión, apoya la primera hipótesis.

La zona con energía de activación de 7,4 Kcal/mol corresponde a la transición entre ambos regímenes.

4.2.3.4. Curva total de lixiviación

Para tener una descripción completa de la evolución de la lixiviación con el tiempo, se han obtenido los datos de la Tabla 3-12 que corresponden a $C/\rho_s = 111,1$, es decir, al valor de este parámetro, entre los estudiados, en que es más rápida la velocidad de reacción. La representa-

ción gráfica de α_L en función del tiempo (Fig. 3.7) da lugar a una curva sigmoide.

Este hecho parece indicar que la reacción puede ser interpretada en términos del modelo del núcleo disgregado de Park y Levenspiel. Para ello es necesario, no obstante, conocer el tiempo τ necesario para que la reacción sea completa y que, como se aprecia en la Fig. 3.7, es mayor que los 360 minutos alcanzados en la experiencia. Para determinarlo y a la vista de la complejidad formal de las ecuaciones desarrolladas por los autores citados, se ha utilizado la del modelo del núcleo decreciente:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - \alpha_L)^{1/3} \quad [4.40]$$

Con ella y los datos de la Tabla 3-12 se han obtenido para valores crecientes de t los correspondientes de τ que se representan en la Fig. 3.8, se deduce así que τ tiende a 460 min. que es el utilizado en el eje de abscisas de la Fig. 3.9, donde se representan nuevamente los valores experimentales de α_L , junto con los calculados por Park y Levenspiel, seleccionados estos últimos de entre los distintos que se recogen en el trabajo citado, según su grado de adaptación al caso aquí considerado.

Se aprecia así que los resultados experimentales pueden clasificarse en tres grupos. El primero corresponde al intervalo $0 \leq \frac{t}{\tau} \leq 0,12$; el segundo a $0,13 \leq \frac{t}{\tau} \leq 0,35$ y el tercero a $0,36 \leq \frac{t}{\tau} \leq 1$. De ellos solamente es aplica-

ble al último el modelo del núcleo decreciente, mientras que para la interpretación de los dos anteriores hay que acudir al del núcleo disgregado.

En las ecuaciones propias de éste interviene, además de los resultados experimentales α y de la variable independiente t , el parámetro w definido por:

$$w = \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_g} = \frac{\tau_c}{\tau} \quad [4.41]$$

donde τ_c : tiempo necesario para que llegue hasta el centro de la partícula la interfase propia del proceso de disgregación.

τ_g : tiempo necesario para el ataque completo de los gránulos resultantes del proceso de disgregación.

El cotejo de las curvas teóricas, (Cf. Apéndice 1), con la experimental pone de manifiesto que ésta no se corresponde con ninguna de aquéllas donde el proceso venga controlado por la difusión de los reactivos o productos; además no se pone de manifiesto la formación de ningún compuesto intermedio.

Por otro lado, en la fase de iniciación, considerando como tal el tramo donde se cumple $0 \leq \frac{t}{\tau} \leq 0,12$, la curva teórica que mejor se adapta es aquélla donde $w = 0,5$, es decir $\tau_g = \tau_c$.

En cuanto al tramo intermedio ($0,13 \leq \frac{t}{\tau} \leq 0,35$), se logra el mejor ajuste con la curva donde $w = 0,25$ ó $w = 0,75$. Y, finalmente, para el último tramo, se consigue

esto con la curva $w = 0$ ó bien $w = 1$, lo cual ocurre si $\tau_c = 0$, ó bien $\tau_c = \tau$, respectivamente, en virtud de lo definido en [4.41].

El hecho de que la curva experimental no se ajuste en toda su extensión a la teórica propia del modelo del núcleo decreciente (curva 3 de la Fig. 3.9), demuestra que el curso de la reacción no puede ser descrito admitiendo simplemente un avance constante del frente de lixiviación a través de cada una de las partículas del sólido y que debe de intervenir, además, un proceso de disgregación.

Según esto, la lixiviación transcurre así:

- a) En primer lugar, el ataque del ThO_2 por los iones F^- provoca, por un lado, la disgregación del ThO_2 en partículas secundarias que, a su vez, son también atacadas liberándose el protactinio correspondiente. En la fase de iniciación, la velocidad de avance de la interfase reactiva y la de lixiviación de los gránulos son iguales (curva 2 de la Fig. 3.9).
- b) La disgregación de las partículas se hace con velocidad creciente a medida que avanza la reacción, en virtud del proceso autocatalítico detectado en el caso de la transformación del ThO_2 con lo que τ_c disminuye respecto a τ_g , entrando la reacción en la etapa descrita por la curva 1 de la Fig. 3.9.
- c) Finalmente, cuando las partículas se han desintegrado totalmente, la reacción continúa a expensas de los gránulos secundarios (curva 3 de la figura citada).

Esta descripción no contradice el razonamiento hecho a propósito de la influencia de la concentración de FH y de la cantidad de ThO_2 en la lixiviación, puesto que es igualmente aplicable a las partículas secundarias resultantes del resquebrajamiento de las primarias. Por otro lado, las correlaciones establecidas entre los valores de α_L corresponden a tiempos en los que es muy probable que se haya entrado en la fase de propagación lo que, desde el punto de vista del tamaño de las partículas que realmente reaccionan, se traduce en que el sistema sea mucho más homodisperso que al principio.

- - -

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La motivación remota del trabajo objeto de esta memoria radica en el interés manifestado en Europa en la segunda mitad de la década de los sesenta por la producción de energía utilizando radisótopos como fuente primaria; entre éstos parecía prometedor el uranio-232, obtenible a partir de la irradiación del ionio (torio-230) o del protactinio-231 con neutrones en un reactor nuclear. Aunque am los nucleidos existen en la naturaleza, las reservas del primero son muy superiores a las del segundo (Cf. 1.1) y, además, las características químicas de sus compuestos hacen que sea más fácil disponer de él, a lo que también contribuye el hecho de que aparece como componente de los residuos resultantes del beneficio de minerales de uranio y de la purificación de sus concentrados.

Por otro lado, no es posible recuperar ionio isotópi^{ca}mente puro, sino que aparece mezclado con el isótopo de masa 232 del torio, de tal manera que la concentración de aquél en las mezclas no es mayor del 15 %. En consecuencia, el uranio-232 aparece contaminado con uranio-233 en extensión variable, y no determinable de manera sencilla, en función de las condiciones de irradiación, sin que quepa desdeñar la presencia de otros isótopos del uranio de masa superior ni la del protactinio-231, producto directo de la reacción (n,γ) con el ionio y progenitor, a su vez, del uranio-232.

Se plantea así un problema con dos aspectos claramente diferenciables: uno de optimación de la irradiación con vistas a obtener uranio-232 de pureza isotópica lo mayor posible, cuya resolución exige la utilización de un ordenador de gran capacidad; otro, de naturaleza química, que consiste en la separación mutua del torio, protactinio y uranio, con rendimientos y purezas lo mayores posible. De ellos, el primero ha sido abordado en su totalidad, mientras que, en el caso del segundo, la atención se ha limitado a la separación entre el torio y el protactinio, aplicando para ello la técnica de la lixiviación, no utilizada hasta ahora para este fin concreto.

La irradiación con neutrones de mezclas de los isótopos de masa 230 y 232 del torio da lugar a la formación de otros isótopos del mismo elemento, así como de protactinio y uranio (Fig. 2.1) y productos de fisión, en proporciones que dependen de la composición isotópica de la mezcla de partida, del flujo neutrónico, de la duración de la irradiación y de la del enfriamiento subsiguiente. Para poner de manifiesto la importancia relativa de estos parámetros, se ha realizado un estudio sistemático (Cf. Cap. 2) que a su vez, ha requerido desarrollar un programa específico de cálculo (Programa EFIGIE; Cf. Apéndice 2), escrito en Fortran V para la computadora Univac 1106; se han obtenido así los resultados numéricos de acumulación de cada uno de los nucleidos de interés expresados como número de átomos por cada 100 átomos iniciales del que posee los núme-

ros másico y atómico inferiores, para un conjunto de condiciones (Tabla 2-2) que abarcan las que inicialmente cabe considerar como más probables; los valores numéricos obtenidos se resumen en las Figs. 2.2 a 2.7. Se pone así de manifiesto que, en la irradiación de mezclas de isótopos de torio, no es posible obtener uranio cuyo contenido en el isótopo de masa 232 permita utilizarlo como fuente primaria de energía con potencia específica competitiva con la de otros radionucleidos utilizables con igual fin.

Ahora bien, si como punto de partida se toma el protactinio-231, (Fig. 2.1) los resultados a que se llega aplicando el mismo programa son cuantitativamente diferentes, como puede apreciarse en las Figs. 2.8 a 2.11, siendo posible por este camino llegar a obtener uranio con una abundancia del isótopo de masa 232 superior al 90 % y, por tanto, útil en principio, como fuente primaria de energía en generadores isotópicos.

Por consiguiente, la producción de uranio-232 con pureza isotópica suficiente sólo es posible a través de un proceso en dos etapas de irradiación; en la primera el blanco es la mezcla disponible de isótopos de torio y va encaminada, propiamente, a la producción de protactinio-231; en la segunda, separada de la anterior por un proceso de separación química de este nucleido y de recuperación del torio, se usa como blanco el protactinio-231. Para ajustar las condiciones de irradiación y diseñar el proceso global se ha

elaborado un procedimiento de optimación (Cf. Apéndice 2) en el que se tiene en cuenta: cantidad neta de nucleído producido, abundancia relativa del mismo en la cantidad total producido del elemento correspondiente, aprovechamiento del nucleído de partida y coste de la irradiación; este último parámetro está, a su vez, relacionado con el volumen a ocupar en el reactor, función de la riqueza en torio-230 de las mezclas de éste con torio-232 en la primera de las etapas consideradas, con la duración de la irradiación y con el flujo necesario. Se llegan así a determinar los valores de un parámetro de optimación cuyos valores se dan en la Tabla 4-1, para la irradiación de mezclas de torio-230 y torio-232, y en la Tabla 4-2 para la irradiación de protactinio-231. Cuando se tiene en cuenta, además, la influencia del tiempo de enfriamiento en la composición de la mezcla de radionucleídos resultante al término de la irradiación óptima, se llega al esquema del proceso total recogido en la Fig. 4.3, que incluye las etapas siguientes:

- a) Irradiación de la mezcla $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ durante 30 días a $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La abundancia isotópica del ^{230}Th ha de ser superior al 6 %.
- b) Enfriamiento durante 1 año.
- c) Separación química del torio, protactinio, uranio y producción de fisión; si el rendimiento es del 100 %, se recuperan el 97 % del torio-230 inicial y 2,6 g de ^{231}Pa por cada 100 g de torio-230.

- d) Irradiación del protactinio-231 durante 30 días a $5.10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- e) Enfriamiento durante 90 días.
- f) Separación química de protactinio, uranio y productos de fisión; si el rendimiento es del 100 %, se recuperan el 76 % del protactinio inicial y 19,5 g de uranio-232 con una abundancia isotópica del 91,5 %, por cada 100 g de protactinio sometido a irradiación.

Las separaciones químicas requeridas, en particular la primera de ellas, se puede realizar por alguno de los procedimientos descritos en la literatura (Cf. 1.2.1) que, en general, implican la solubilización del torio (Cf. 1.2.2); sin embargo, a la vista de que el objetivo fundamental de ella es la separación entre el torio y el protactinio, ha parecido conveniente estudiar la posibilidad de aplicar la técnica de lixiviación, habida cuenta de que el protactinio es soluble en fase acuosa en presencia de ciertos complejantes, entre los que es óptimo el FH (Cf. 1.2.4) que, por otro lado, puede dar lugar a la formación de un compuesto insoluble con el torio (Cf. 1.2.3).

Para este estudio, que constituye el segundo aspecto del trabajo descrito en esta Memoria, se ha seleccionado como material representativo un lote muy abundante y, por tanto, homogéneo de ThO_2 en el que se ha determinado (Cf. 3.1.1) el agua retenida por adsorción física (0,03 %) y

por quimisorción (0,63 %), la pureza química (> 98 %), la granulometría (Cf. Tabla 3-2) y la superficie específica sin deshidratación previa y después de un calentamiento a 1000°C durante 3 h. (Cf. 3.3.1), obteniéndose para el último parámetro los siguientes valores: $13,6 \text{ m}^2/\text{g}$ para el óxido no tratado y $14,0 \text{ m}^2/\text{g}$ para el óxido previamente calcinado. Se ha preparado, por otro lado, trazador de protactinio-233 a partir de ThO_2 irradiado con neutrones (Cf. 3.1.2), llegándose a un producto muy puro (Cf. Fig. 3.1) y se ha preparado también ThO_2 (Cf. 3.1.2) en pequeñas cantidades por precipitación a partir de soluciones nítricas con ácido oxálico o con NH_4OH ,

Dilucidado por otros autores el papel que juegan las trazas de FH en la disolución del ThO_2 en medio nítrico concentrado (Cf. 1.2.2), era de esperar que hubiera una cierta transformación de ese óxido en ThF_4 en un medio acuoso con presencia de FH, reacción que, no obstante, ha sido muy poco estudiada en ese medio (Cf. 1.2.3). Por otro lado, si esa transformación tenía lugar en una extensión considerable, coadyudaría a la lixiviación del protactinio que se formara en la irradiación del ThO_2 con neutrones. De ahí la necesidad de estudiar dicha transformación previamente a la lixiviación. Su resultado había de ser una fase sólida compleja en la que cabía contar con ThO_2 mientras la transformación no fuera completa, ThOF_2 , ThF_4 y, además, agua y FH retenidos por procesos de adsorción. Para estudiar su

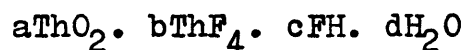
composición desde el punto de vista cualitativo, limitándola a los componentes sólidos hidratados, se ha acudido a la difractometría de rayos X (Cf. 3.2.1); los resultados obtenidos (Cf. Tabla 3-4), comparados con los que da la bibliografía para los compuestos de torio con flúor y oxígeno (Tabla 3-3), ponen de manifiesto (Cf. 4.2.2.1) que, en efecto, en medio acuoso el ThO_2 llega a transformarse totalmente en $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,5$ a 2) en un tiempo comparativamente breve (8 horas), en presencia de FH 1N a una temperatura de 30°C ; con grados intermedios de transformación se aprecian las líneas típicas del fluoruro que se acaba de citar, con intensidad creciente a medida que avanza la transformación, si bien aparecen algunas anomalías que pueden interpretarse teniendo en cuenta que la cristalización no puede ser perfecta en toda la extensión de la masa sólida estudiada en cada caso; por otro lado, aunque no se han identificado claramente las líneas típicas del ThOF_2 , conviene señalar que, entre otras causas, incluso las más intensas de éste, vienen interferidas por las del ThO_2 y las del ThF_4 ; no obstante, las condiciones óptimas de formación de ese compuesto ternario discrepan notablemente de las utilizadas en este trabajo. Por último, cuando el grado de transformación es todavía bajo, aunque apreciable ya en el análisis cuantitativo, las líneas de difracción observadas corresponden exclusivamente al ThO_2 , lo cual da idea de que la transformación es todavía superficial y no

ha dado lugar a una estructura cristalina diferenciada del ThF_4 .

Para seguir cuantitativamente esta determinación, se ha diseñado un método analítico que incluye:

- a) Determinación de flúor total: por disgregación con carbonatos, disolución en agua, filtrado del residuo, acidificación con ClH , eliminación del CO_2 y valoración del ión fluoruro con nitrato de torio en presencia de alizarina S.
- b) Determinación del torio presente como fluoruro; por disolución con NO_3H 0,1N - $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ 3,5N, precipitación del torio con oxalato y gravimetría.
- c) Determinación del ThO_2 residual: en el residuo del lavado del paso anterior, por secado.
- d) Determinación del agua: por diferencia.

Con el método analítico cuantitativo descrito se puede llegar a expresar la composición del producto resultante del ataque con FH del ThO_2 bajo la forma:



donde la proporción de FH determinable corresponde a iones flúor adsorbidos en el ThO_2 y puede ser apreciable cuando el grado de transformación es pequeño.

Con esta técnica analítica se ha estudiado la influencia en la transformación del ThO_2 en ThF_4 de la cantidad presente de FH y de ThO_2 , de la velocidad de agitación y de la temperatura (Cf. 3.2.2).

En cuanto a la influencia de la concentración de FH y de la cantidad de ThO_2 puesta en juego, se la ha estudiado teniendo en cuenta la acción conjugada de estos parámetros, relacionada con el volumen de la fase acuosa. Los resultados obtenidos, que se recogen en la Tabla 3-5 en su forma original, se presentan en la Tabla 3-6 relacionados con los valores de los parámetros de partida expresados en la terminología propia del modelo del núcleo decreciente (Cf. Apéndice 1), cuyas ecuaciones fundamentales se utilizan para su representación gráfica (Fig. 3.2). Se pone así de manifiesto (Cf. 4.2.2.3) que, cuando la relación entre la concentración de FH y la densidad molar del sólido en el sistema es inferior a 8, los resultados experimentales responden satisfactoriamente a lo previsto por el modelo antes citado para reacciones cuya velocidad viene controlada por procesos de difusión. Sin embargo, cuando el valor de dicha relación es mayor que el antes indicado, el modelo aplicable es el del núcleo disgregado, de Park y Levenspiel, que tiene en cuenta el hecho de que, si la velocidad de avance de la interfase es grande, se produce el desmoronamiento de las partículas iniciales dando lugar a otras de menor tamaño; en estas condiciones la reacción deja de estar contro-

lada por procesos de difusión.

La velocidad de agitación ejerce una acción positiva en la de transformación, como se aprecia a través de los resultados recogidos en la Tabla 3-7; por otro lado, la Fig. 3.3 pone en evidencia que, para cada velocidad de agitación, la de reacción aumenta exponencialmente con el tiempo según:

$$\alpha = K_1 \cdot e^{K_2 \cdot t} \quad [5.1]$$

donde K_2 toma los valores siguientes, para las condiciones experimentales aplicadas:

$$6,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ para } 2400 \text{ r.p.m.}$$

$$5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ para } 1700 \text{ r.p.m.}$$

$$2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ para } 23 \text{ r.p.m.}$$

Estos resultados concuerdan también cualitativamente con las previsiones del modelo del núcleo disgregado y se corresponden con un comportamiento autocatalizado de la reacción, sustentado en la formación de centros activos en número creciente a medida que avanza el proceso de disgregación de las partículas iniciales del sólido. Es de destacar, asimismo, que incluso con velocidades muy pequeñas de agitación y a la temperatura ambiente, es posible obtener la transformación total del sólido.

La obtención de información experimental acerca del efecto de la temperatura sobre la velocidad de transformación del ThO_2 en ThF_4 se ha realizado en unas condiciones

en que, por un lado, el valor de la relación entre la concentración de FH y la densidad molar del sólido es de 80, para obtener una velocidad de reacción convenientemente rápida; por otro lado, se ha aplicado una velocidad baja de agitación para poder utilizar un dispositivo experimental que conduce a resultados muy reproducibles, como puede apreciarse en la Tabla 3-8; de ellos se ha deducido la energía de activación que resulta ser de 13 Kcal/mol, valor satisfactoriamente comparable con el obtenido por otros autores para procesos, como el de disolución del ThO_2 en medio NO_3H , en que también tiene lugar la destrucción del retículo cristalino del óxido y superior al que corresponde a un proceso con velocidad controlada por mecanismos de difusión o de intercambio iónico (Cf. 4.2.2.3). Merece destacarse, que en las condiciones empleadas, los datos experimentales se ajustan a una ecuación como la:

$$\alpha = 1 - e^{-K_3 \cdot t} \quad [5.2]$$

que corresponde a una cinética de primer orden, con la velocidad controlada por la de formación de centros activos como resultado de la desorción de la especie ThF_2^{2+} que, a su vez, sería inferior a la de disgregación según el modelo de Park y Levenspiel.

Teniendo en cuenta la información experimental obtenida y la aportada por otros autores (Cf. 1.2.2), cabe admitir que la transformación del ThO_2 en ThF_4 tiene lugar se-

gún las siguientes etapas:

- a) Transporte de iones F^- desde la fase líquida a la interfase.
- b) Adsorción de éstos en la superficie de la fase sólida.
- c) Reacción de intercambio con los iones OH^- presentes en la superficie del sólido.
- d) Reacción de los grupos $-ThF$ así formados en la superficie con iones F^- para dar ThF_2^{2+} .
- e) Desorción del ThF_2^{2+} .
- f) Conversión del ThF_2^{2+} en ThF_4 y precipitación de éste.

Todo ello pone claramente de manifiesto que, en presencia de FH en considerable exceso sobre la cantidad estequiométricamente necesaria, el ThO_2 se transforma totalmente en ThF_4 en fase acuosa, en un tiempo asequible con fines prácticos y sin exigir temperaturas elevadas ni altas velocidades de agitación, siquiera para un ThO_2 con las características especificadas.

Estas circunstancias son particularmente favorables desde el punto de vista del objetivo básico de este trabajo: lograr separar el protactinio del torio por lixiviación.

Como etapa previa a dilucidar sobre el efecto de algunas variables en la lixiviación del protactinio, se han realizado algunas experiencias encaminadas a:

- a) Evaluar la influencia, como fuentes de error, del posible aumento de la concentración de FH a lo largo de las

experiencias de lixiviación como consecuencia de la evaporación de agua, así como de la toma de muestras de la fase líquida.

- b) Estimar la influencia de la historia de la matriz sólida en la lixiviación.
- c) Determinar si es lineal la correlación entre la lixiviación y la transformación del ThO_2 en ThF_4 .

En cuanto a la influencia de la historia de la matriz, extremo que sólo se ha abordado a título indicativo, los resultados obtenidos (Cf. 3.3.1 y 4.2.3.2), indican que dependen fundamentalmente de ella la mayor o menor facilidad de lixiviación, de tal manera que una matriz sintética (Cf. Tabla 3-10), donde el protactinio ha sido incorporado mediante un proceso de coprecipitación con el torio, seguido de calcinación a 1000°C presenta la máxima resistencia a la lixiviación, comportamiento análogo (Cf. Tabla 3-11; matriz D) al de otra constituida por ThO_2 idéntico al empleado en las experiencias de transformación, pero calcinado a 1000°C antes de irradiarlo con neutrones para inducir, por reacción nuclear, la formación del protactinio en su seno. La lixiviación, en cambio, es máxima en esa misma matriz si se omite el tratamiento térmico indicado. Cuando la calcinación se realiza después de la irradiación, disminuye algo la facilidad de lixiviación, pero no muy notoriamente. La correlación de estos resultados con la superficie específi-

ca de las distintas matrices indica que la lixiviación es tanto más fácil cuanto mayor sea dicha superficie y cuanto mejor se conserven los defectos iniciales del retículo cristalino del ThO_2 .

Por último, dentro del capítulo de experimentaciones previas, los resultados de la Tabla 3-9, obtenidos como se indica en 3.3.3 y representados en la Fig. 3.6, ponen de manifiesto que, con la matriz más fácilmente lixiviable, la correlación entre la lixiviación y la transformación no es lineal, sino que sigue una curva sigmoide irregular; en cambio, con matrices más resistentes, la correlación es lineal, lo cual puede tener que ver (Cf. 4.2.3.1.) con la menor capacidad de retención aneja a una superficie específica y a una porosidad pequeñas. Para la obtención de la información necesaria ha habido que desarrollar el procedimiento analítico esquematizado en la Fig. 3.5 y que permite determinar, por un lado, la fracción lixiviada α_L , del protactinio total contenido en la muestra y, por otro, el grado de transformación del ThO_2 en ThF_4 , utilizando para ello las técnicas ya aplicadas en la parte precedente del trabajo descrito.

Con estos elementos de juicio se ha seleccionado para el resto de la labor experimental, como matriz sólida, el ThO_2 más fácilmente transformable y lixiviable y que, además (Cf. 4.2.3.3), presenta otras ventajas. Con ella se han obtenido los resultados de la Tabla 3-12, representa-

dos en la Fig. 3.7 y que, por abarcar el rango total del proceso con precisión adecuada, han permitido determinar el tiempo necesario para la reacción total según se ha indicado en la Fig. 3.8, si se acepta como hipótesis que se comporta según las previsiones del modelo del núcleo decreciente para reacciones en sistemas heterogéneos. Ahora bien, la comparación de los resultados experimentales con los valores deducidos por cálculo a partir de la expresión matemática de dicho modelo para reacciones no controladas por procesos de difusión (Fig. 3.9) pone de manifiesto que éste solo es válido para los dos tercios finales del tiempo total de reacción, mientras que en el primer tercio es aplicable el modelo del núcleo disgregado de Park y Levenspiel (Cf. 4.2.3.4) es decir, que inicialmente la lixiviación viene controlada, en una primera etapa, por la disgregación de las partículas iniciales de ThO_2 , mientras que luego lo está por el ataque de las resultantes.

Establecido este comportamiento general, importa determinar la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura en el proceso; con cuyo fin se han obtenido los resultados reseñados en la Tabla 3-13. De ellos, los que se refieren a la influencia de la concentración de FH y de la densidad molar del sólido en la fase líquida se han representado en las Figs. 3.10 y 3.11, de las que se han deducido las correlaciones de la Tabla 3-14 que, a su vez, indican que la velocidad de lixiviación es direc-

tamente proporcional a la relación entre los parámetros antes indicados, cosa justificable por consideraciones geométricas y a la vista del contenido conceptual del modelo del núcleo contráctil (Cf. 4.2.3.3.), siquiera para valores elevados de dicha relación con los que, por otro lado, se logran velocidades comparativamente elevadas de lixiviación a la temperatura ambiente y agitación suave.

Representando adecuadamente los resultados referentes a la influencia de la temperatura recogidos en la Tabla 3-13, se obtiene la Fig. 3.12, que permite deducir los valores siguientes de la energía de activación:

Zona inicial, $E_a = 10,3$ Kcal/mol,

Zona de transición, $E_a = 7,4$ Kcal/mol,

Zona final del tramo de curva estudiado, $E_a = 5,5$ Kcal/mol.

La situación difiere notablemente de la presentada en el caso de la transformación del ThO_2 en ThF_4 en parte porque la utilización de una técnica radiométrica para seguir la lixiviación permite, con su gran sensibilidad, apreciar lo que ocurre cuando la reacción está poco avanzada y, en parte, porque ambos procesos no son rigurosamente paralelos, como se ha visto. De estos valores de la energía de activación cabe deducir que, inicialmente, la velocidad de reacción viene controlada por la de transformación del ThO_2

en ThF_4 y, luego, por el intercambio en la superficie del primero de iones F^- por iones OH^- , aunque no cabe excluir la difusión del protactinio a través de la capa creciente de ThF_4 .

CONCLUSIONES

1. Por irradiación directa de mezclas de torio-230/torio-232 de composición isotópica comprendida entre 0,5 y 15 % del primero, no es posible obtener uranio con una abundancia en el isótopo de masa 232 superior al 43,7 % y ésto sólo partiendo de una mezcla con el 15 % de torio-230 irradiada durante 1,25 a, a un flujo de $5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
2. La irradiación de protactinio-231 con neutrones permite obtener uranio con una abundancia del isótopo de masa 232 superior al 90 % y utilizable, por tanto, como fuente primaria de energía en generadores isotópicos.
3. Para obtener uranio-232 con pureza isotópica adecuada es necesario diseñar una irradiación neutrónica en dos etapas en las que la mezcla de isótopos de torio es el blanco de la primera y el protactinio-231 obtenido en ella es el blanco de la segunda.
4. La abundancia isotópica del torio-230 en el blanco de la primera etapa no puede ser inferior al 6 %.

5. El proceso global incluye la irradiación del torio durante 30 días a un flujo de $5 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, seguida de 1 año de enfriamiento previo a la separación y purificación química del protactinio-231, recuperándose el 97 % del torio-230 inicial y 2,6 g de protactinio-231 por cada 100 g de torio-230 puesto en juego; éste, a su vez, debe ser irradiado durante otros 30 días a igual flujo; después de 90 días de enfriamiento, hay que separar químicamente el protactinio residual (76 % del inicial) y el uranio-232 (19,5 g con abundancia isotópica del 91,5 % por cada 100 g de protactinio irradiado).
6. El ThO_2 llega a transformarse totalmente en $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,5$ a 2) en presencia de FH en medio acuoso.
7. Es posible seguir cuantitativamente el curso de la transformación mediante un método analítico que incluye la determinación del flúor total previa disgregación con carbonatos alcalinos, la disolución del ThF_4 y la gravimetría del ThO_2 no transformado, pudiéndose expresar el resultado en la forma:
 $a\text{ThO}_2 \cdot b\text{ThF}_4 \cdot c\text{FH} \cdot d\text{H}_2\text{O}$, donde la cantidad de FH corresponde a iones fluoruro adsorbidos en el ThO_2 .
8. La velocidad del proceso de transformación viene determinada por la relación entre la concentración de FH y la densidad molar del sólido en la fase líquida.

9. Dicho proceso sigue el modelo del núcleo decreciente mientras que el valor de dicha relación es inferior a 8; cuando es superior, el modelo aplicable, siquiera cualitativamente, es el del núcleo disgregado de Park y Levenspiel.
10. Aunque en la velocidad de transformación influye la de agitación, de tal modo que aquélla crece con ésta, es posible obtener transformaciones totales en tiempos comparativamente breves, incluso con bajas velocidades de agitación.
11. Fijada la velocidad de agitación, la de reacción a temperatura constante es función exponencial del tiempo para valores del orden de 16 de la relación entre la concentración de FH y la densidad molar del sólido en la fase líquida.
12. Cuando esta relación es mucho más elevada, del orden de 80, la velocidad de reacción sigue una cinética de primer orden atribuible a la desorción de la especie ThF_2^{2+} , como proceso controlante.
13. La energía de activación es de 13 Kcal/mol, propia de un proceso de destrucción del retículo cristalino del ThO_2 .
14. La transformación del ThO_2 en ThF_4 tiene lugar, presumiblemente, a través de las siguientes etapas:

- a) Transporte de iones F^- desde la fase líquida a la interfase.
 - b) Adsorción de éstos en la superficie de la fase sólida.
 - c) Reacción de intercambio con los iones OH^- presentes en la superficie del sólido.
 - d) Reacción de los grupos $-ThF$ así formados en la superficie con iones F^- para dar ThF_2^{2+} .
 - e) Desorción del ThF_2^{2+} .
 - f) Conversión del ThF_2^{2+} en ThF_4 y precipitación de éste.
15. La lixiviación del protactinio es tanto más fácil cuanto mayor sea la superficie específica del ThF_2 y mejor se conserven los defectos de su red cristalina.
16. Cuando la matriz es fácilmente transformable en ThF_4 , la curva de correlación entre la lixiviación de protactinio y la transformación de la matriz tiene la forma de sigmoide irregular, siendo en cambio lineal para matrices resistentes a ambos procesos.
17. Para valores elevados de la relación entre concentración de FH y densidad molar de sólido en la fase líquida, la velocidad de lixiviación es directamente proporcional al valor de dicha relación.
18. La energía de activación del proceso de lixiviación es de 10,3 Kcal/mol en la fase inicial de la reacción y

de 5,5 en la siguiente.

19. La velocidad de lixiviación viene controlada por la de transformación del ThO_2 en ThF_4 en la fase inicial y luego por el intercambio de iones F^- por OH^- en la superficie del ThO_2 o por difusión del protactinio a través del ThF_4 .

- - -

5. BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

- AHMED, S.M.; 1969. J. of Phys. Chem. 73(11); pág. 3546-55.
- ALIAN, A., BORN, M.J., STARK, H.; 1972, Radiochim. Acta 18(1); pág. 49-51.
- ALIAN, A., SOUKA, N.; 1966. Atompraxis 12(2); pág. 87-90.
- AMANO, R., SAKANOUÉ, M.; 1974. Radiochem. Radioanal. Letters 16(6); pág. 381-5.
- ASPREY, L.B., HAIRE, R.C.; 1973. Inorg. Nucl. Chem. Letters 9(11); pág. 1121-8.
- BAK, M.A., BARANOV, Yu. I.; KRIVOKHATSKII, A.S., SHLYAMII, E.A.; 1970. At. Energy 28(3); pág. 234.
- BAMFORD, C.H., TIPPER, C.F.H.; (Editrs.); 1969. "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 1 y 2; Elsevier Publising Company, Amsterdam.
- BANKS, C.V., BYRD, C.H.; 1949. Anal. Chem. 21; pág. 1236.
- BANKS, C.V.; BYRD, C.H.; 1953. Anal. Chem. 25; pág. 416.
- BARRACHINA, M., GASCO, L.; 1960. Informe interno JEN, Qa-1702/N-2.
- BARSON, N., SMUTZ, M.; 1954. Informe USAEC, AECD-3705.
- BAUMANN, E.H.; 1970. J. Inorg. Nucl. Chem. 32(12); pág. 3823-30.
- BELL, M.J.; 1973. Informe USAEC, ORNL-4628.
- BERRY, L.G.; 1972. "Inorganic Index to the powder diffraction file". Recopilado y publicado por el Joint Committee of Powder Diffraction Standars. U.S.A.
- BONOL, W.D.; 1958. Informe USAEC; ORNL-2519.
- BORN, H.J.; (Edtrs.). 1969. "Tagungsbericht der 3 Internationalen Protaktiniumkonferenz"; Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (1971).
- BOUSSIERES, M., MUXART, M.; (Edtrs.); 1966. "Physico Chemie du protactinium" Centre National de la Recherche Scientifique, París.

- BOXER, L.W., HAUSSERMANN, W., CAMERON, J., ROBERTS, J.T.;
1971. 4th Int. Conf. on the Peacefull Uses
of Atomic Energy, Ginebra.
- BROWN, D., MADDOCK, A.G.; 1967. Prog. in Nuclear Energy
Series IX, 8; pág. 1.
- BROWN, D., WHITTAKER, B.; 1976. Informe AERE-R-8315 (Reino
Unido).
- BUCKINGHAM, A.D., POLANYI, J.C.; (Edtrs.); 1972. "Physical
Chemistry. Series One, Vol. 9, Chemical
Kinetics". University Park Press. Baltimore
(USA).
- BUKHSH, M.N., FLEGENHEIMER, J., HALL, F.F., MADDOCK, A.G.,
FERREIRA DE MIRANDA, C.; 1966. En Boussieres
Y MUXART (1966); pág. 195-207.
- BUSLAEV, Yu. A., GUSTAYOKOVA, M.P.; 1965. Zh. Neorgan. Khim.
10(3); pág. 667.
- CACCIARI, A., DE LEONE, R., FIZZOTTI, C., GABAGLIO, M.; 1956.
Energía Nucleare (Milán) 3; pág. 462-70.
- CACCIARI, A., FIZZOTTI, C., GABAGLIO, M., DE LEONE, R.; 1957.
Energía Nucleare (Milán) 4; pág. 11-16.
- CALETKA, R.; 1972a-1972d. Cf. Chem. Abts. 72, 1973 y Nucl.
Sci. Abts. 26, 1972.
- CALUSARU, A., BUNUS, F.; 1972. Radiochim. Acta 18(1); pág.
23-30.
- CARSWELL, D.J., FLETCHER, J.M., CLELLAND, D.W.; 1957. J.
Inorg. Nucl. Chem. 5; pág. 152.
- COENEGRANCHT, O., KAISER, G., MERZ, E.; 1972. Kerntechnik
14(11); pág. 526-32 (Cf. Chem. Abts. 78,
1973).
- CORRIE, J., ORHON, H., TRIMM, D.L.; 1973. Chem. Eng. J.
(Lausanne) 6(1); pág. 74.
- COSPITO, M., RIGALI, L. 1971. Anal. Chim. Acta 57(11); pág.
107-11.
- CURTIS, A.R., CHANCE, E.M.; 1974. Informe AERE-R- 7345 (Rei-
no Unido).
- CHANG, C.W., TING, C.; 1973 (Cf. Chem. Abts. 78, 1973).

- CHAUDHARI, R.V., DORIASWAMY, L.K.; 1974. Chem. Eng. Sci. 29(1); pág. 129-33.
- CHENG, E.C., LEE, H.Y.; 1973. J. Chem. Eng. Data 18(4); pág. 387-8.
- D'AGLIANO, E.G., KUMAR, P., SUHL, H.; 1974. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- DANNON, J.; 1958. J. Inorg. Nucl. Chem. 5; pág. 237.
- D'EYE, R.W.H.; 1958. J. Chem. Soc. (London). 96.
- D'EYE, R.W.H., BOOTH, C.W.; 1957. J. Inorg. Nucl. Chem. 4; pág. 13-21.
- DIENYS, G., ADOMENAS, P., ALEKNAVICIUTE, A, JONATIS, S.; 1974. Kinet. Katal. 15(1); pág. 205-9.
- DODGEN, H.W.; 1952. Informe USAEC, TID-5223.
- DODGEN, H.W., ROLLEFSON, G.K.; 1949. J. Am. Chem. Soc. 71; pág. 2600-7.
- DOMINGUEZ, G., BORN, H.J., LIESSEER, J.S.; 1971. Radiochim. Acta 15; pág. 128.
- EDWARDS, R.M., KENNELLY, J.A., SANDERS, E.F.; 1958. Informe USAEC, MCW-1418.
- ERISTAVI, V.D., KUTSIABA, N.A., KEKELIYA, R.A.; 1974. Zh. Anal. Khim. 29(1); pág. 158-61.
- FARRELL, M.S., ISSAACS, R.S.; 1965. Informe E-143.
- FERGURSON, D.E., ARNOLD, E.D., ERNST, W.S. Jr., DEAN, D.C.; 1962. Informe USAEC, ORNL-3225.
- FLOGER, H.S., LUND, K., McCUNE, C.C.; 1975. Chem. Eng. Sci. 30; pág. 1325-32.
- FOSTER, K.W.; 1963. Informe USAEC, MLM-1182.
- FRIEND, C.W., JENKINS, A.R.; 1965. Informe USAEC, ORNL-3673.
- FRIEND, C.W., KNIGHT, J.R.; 1965. Informe USAEC, ORNL-3689.
- FRIEND, C.W., LEWIS, R.E., JENKINS, A.R.; 1967. Informe USAEC, ORNL-3905.
- FRISCHAT, G.; 1974. Angew. Chem. 86(12); pág. 389-92.

- FULLER, E.L., HOLMES, H.F., SECOY, C.H.; 1966. J. Phys. Chem. 70; pág. 1633.
- GENTILE, P.H., SNYDER, M.D.; 1957. Informe USAEC, NLCO-683.
- GHATTAS, N.K.; 1974a. Radiochem. Radioanal. Letter, 17(4); pág. 267-74.
- GHATTAS, N.K.; 1974b. Radiochem. Radioanal. Letter, 17(4); pág. 275-79.
- GILL, J.S.; TANDON, N.S.; 1974. J. Radioanal. Chem. 20(1); pág. 5-15.
- GILLAUMONT, R., FERREIRA DE MIRANDA, C.; 1966. Rev. Chim. Miner. 3(4); pág. 861-72.
- GILLOT, P.; 1965. Informe CEA-R-2917 (Francia).
- GOFMANN, J.W., SEABORG, G.T.; 1942. Informe USAEC, AECD-2492 (Publicado 1949).
- GOLDSCHMIDT, Th. A.G.; 1964. (Cf. Chem. Abts. 61, 1964).
- GOMEZ PANTOJA, J.; 1971. Informe Interno JEN, Qa-0716/I5.
- GORMAN, D.S., CONNOLLY, J.S.; 1973. Int. J. Chem. Kinet 5(6); pág. 977-89.
- GOROKHOVATSKII, Ya. B., POPOVA, E.N., PYATINITSKAYA, A.I.; 1972. (Cf. Chem. Abts. 80, 1974).
- GREGG, S.J.; 1965. "The Surface Chemistry of Solids". Chapman and Hall, Londres, Cap. 9.
- GRESKY, A.T., SAVOLAINEN, J.E., McDUFFEE, W.T., WISCHOW, R.P.; 1974. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- GUSTISON, R.A., BERNHARDT, H.A., BARBER, E.J., BENTON, S.T.; 1974. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- HEFTER, G.; 1974. Coord. Chem. Rev. 12(3); pág. 221-39.
- HERAK, M.J., JANKO, M.; 1972. J. Inorg. Nucl. Chem. 34(8); pág. 2627-32.
- HOGG, J.L.; 1974. J. Chem. Edc. 51(2); pág. 109-12.
- HOLMES, H.F., FULLER, E.L., SECOY, C.H.; 1966. J. Phys. Chem., 70; pág. 436.

- HOLMES, H.F., SECOY, C.H.; 1965. J. Phys. Chem. 69; pág. 151.
- HOUE, W.A., JAYCOCK, M.J.; 1974. J. Colloid. Interface Sci., 47(1); pág. 50-8.
- HYDER, M.L., PROUT, W.E., RUSSELL, E.R.; 1966. Informe USAEC, DP-1044.
- IDRISSE, R.; 1971. Informe CEA-R-4200 (Francia).
- IKUTA, A., COSTA, E.C.; 1969. Informe IEA-183 (Brasil).
- JACKSON, R.; 1974. Chem. Eng. Sci. 29(6); pág. 1413-1419.
- JAGI, I.; 1960. Informe CEA-TR-X-616 (Francia).
- JAMES, D.B.; 1963. Informe USAEC, LA-2836.
- JAMES, R.A., FLORIN, A.E., HOPKINS, M.H., Jr.; GHIORSO, A.; 1949. "Plutonium Project Record". Vol. 14B, Div. IV, pág. 1604; McGraw-Hill.
- JENKINS, I.L., SCARGILL, D., WAIN, A.G.; 1975. J. Inorg. Nucl. Chem. 37(1); pág. 257-9.
- JOHNS, L.E. Jr., REED, X.B. Jr.; 1974. Chem. Eng. Sci. 29(1); pág. 288-91.
- KAISER, G., MERZ, E.; 1967. Z. Anal. Chem. 229(2); pág. 81
- KANEVSKII, E.A.; 1966. Radiokimiya 8(6); pág. 664-670.
- KARALOVA, Z.K., PALEI, P.N., IVANOV, R.N., GABESKIRIYA, U. Ya., PYZHOVA, Z.I.; 1970. At. Energy, 28(3); pág. 199-201.
- KASTEN, P.R.; 1970. At. Energy Rev. 8(3); pág. 437.
- KATZIN, L.I., VAN WINKLE, Q., SEDLET, T.; 1952. Informe USAEC, TID-5223.
- KAWAZU, H., SAKANOUÉ, M.; 1974. Radiochem. Radioanal. Letter, 16(6); pág. 361-71.
- KELLER, C.; 1964. En BORN (1969), pág. 8-30.
- KIM, J.I.; BORN, H.J.; 1970a. Radiochim. Acta, 14(1) pág. 35
- KIM, J.I., BORN, H.J.; 1970b. Radiochim. Acta, 14(2) pág. 65
- KIM, J.I., BORN, H.J.; 1971. Radiochim. Acta, 16(3/4) pág. 160-72.

- KIM, J.I., GUECKEL, W.; 1971. Informe USAEC, BNBW-FBK-71
- KINOSHITA, H., AOKI, S., TAKAGI, A, KOBAYASHI, Y.; 1965.
Informe NSJ-TR-50 (Japón).
- KISPERT, R.C., KATO, T.R.; 1968 (Cf. Chem. Abts. 69, 1968).
- KLETENIK, Yu, B., VINOKUROVA, O.B.; 1974 (Cf. Chem. Abts. 81,
1974).
- KLUGE, E., LIESER, K.H.; 1971. Informe USAEC, BMBW-FBK-71-7.
- KOCH, W., KORKISCH, J.; 1973. Mikrochim. Acta, 2; pág. 225-
44.
- KOLTHOFF, E.; 1961. "Treatise on analytical chemistry. Part.
II. Analytical Chemistry of the elements".
Wiley. Vol. 5; pág. 142-216.
- KOLTHOFF, E.; 1962. Ibid. Vol. 6; pág. 550-610.
- KOLTHOFF, E.; 1964. Ibid. Vol. 9; pág. 1-188.
- KONAK, A.R.; 1974a. Chem. Eng. Sci., 29(7); pág. 1537.
- KONAK, A.R.; 1974b. Ibid, 29(8); pág. 1785-88.
- KUBATA, H, APPLE, R.F.; 1963. Informe USAEC, TID-7655.
- KURZ, U., MICHAEL, H.; 1972. Informe JUEL-887-PC. (Alemania)
- LAZARUS, D., MITCHEL, J.L.; 1973. J. Phys. (París). Colloq.
9; pág. 37-43.
- LEDERER, C.M., HOLLANDER, J.M., PERLMAN, I.; 1967. "Table
of Isotopes" sixth editions. Wiley.
- LEE, C.E.; 1974. Informe USAEC, LA-5560.
- LEE, C. Ch., LIN, H. Ch., WU, S. Ch., CHEN, Y.M.; 1974.
(Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- LENCE, R.E., CLINTON, S.D., CHILTON, J.M., VAUGEN, V.C.A.;
1962. (Cf. GILLOT, 1965).
- LEVENSPIEL, O.; 1972. "Chem. Reaction Eng. 2nd. Edition.
Cap. 12. Wiley.
- LIETZKE, M.P., CLAIBORNE, H.C.; 1960. Informe USAEC, ORNL-
2958.

- LINDSTRON, R.M., ELLIS, W.P.; 1965. J. Chem. Phys., 43; pág. 994-7.
- LYUBOV, B. Ya., KHAZANOVICH, F.N., SHEVELEV, V.V.; 1974. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- MERINIS, J., LEGOUX, Y., BOUSSIÉRES, G.; 1966. (Cf. Chem. Abts. 65, 1966).
- MILLES, F.T., WISWALL, R.H., Jr., HEUS, R.J., HATCH, L.P. 1954. Nucleonics, 12(7); pág. 26-9.
- MIRANDA, C.F., MUXART, R.; 1964. Bull. Soc. Chim. France, 387.
- MOORE, R.L., GOODALL, C.A., HEPNOSTH, J.L., WATTS, R.A. Jr.; 1957. (Cf. Chem. Abts. 51, 1957).
- MORGAN, J.W.; 1971. Radiochim. Acta, 15(4); pág. 190-2.
- MYASOEDOV, B.F., NEDVED, T. Ya., NEMODRUCK, A.A., NESTEROVA, N.P., KOIRO, O.E., KABACHNIK, M.I.; 1974. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- NEWTON, A.S.; 1968. Informe USAEC, AECD-2081.
- NIKOLAEV, N.S., LUK'YANYCHEV, Yu. A.; 1962. At. Energy. USSR, 12; pág. 334-6.
- ODEN, D.R., SEYBOLD, G.D.; 1971. Informe USAEC, BNWL-1607.
- OEHLMANN, G.; 1974. Zh. Chem., 14(6); pág. 222-30.
- OSBORNE, D.W., THOMPSON, R.C., VAN WINKLE, Q.; 1949. Informe USAEC, AECD-2539.
- OWEN, F.E.; 1964. Informe USAEC, HW-81964.
- PARK, J.Y., LEVENSPIEL, O.; 1975, Chem. Eng. Sci., 30(10); pág. 1207-14.
- PARKER, R.P., ELRICH, R.M.; 1970. "Liquid Scintillation Counting". Grune and Straton. N.Y.
- PAUSEWANG, G., RUEDORFF, W.; 1969. Zh. Anorg. Allg. Chem. 369(1/2); pág. 89-104.
- PEPPARD, D.F., ASANOVICH, G., ATTEBERRY, R.W., DUTEMPLE, O. GERGEL, M.V., GNAEDINGER, A.W., MASON, G.W., MESCHKE, V.H., NACHTMAN, E.S., WINSCH, I.O.; 1953. J. Amer. Chem. Soc. 75; pág. 4576.

- PERI, J.B., HANNAN, R.B.; 1960. J. Phys. Chem. 64; pág. 1526.
- PHILLIPS, J.F., HUBER, H.; 1967. Informe USAEC, BNWL-SA-1154.
- PISANI, A.; 1916. (Cf. PASCAL, P. "Nouveau Traite de Chimie Minerale, Tomo IX, 1963; Masson et Cie. Edits.).
- PISMEN, L.M.; 1974. Chem. Eng. Soi., 29(5); pág. 1227-1236.
- "PROTACTINIUM CHEMISTRY SIMPOSIUM", Proc. of 1st"; 1964. Informe USAEC, TID-7675.
- RAVERA, C.A., LA CAVA, A.I., CASSANO, A.E.; 1973 (Cf. Chem. Abts. 80, 1974).
- REFFO, G., VACARI, M.; 1974. Informe RT/FI(74)17 (Italia).
- RITCHIE, I.M.; 1970. Surface Sci., 23(2); pág. 443.
- ROHRMANN, C.A.; 1960. Informe USAEC, HW-66600.
- ROHRMANN, C.A.; 1961. Ibid, HW-71319.
- ROHRMANN, C.A.; 1963. Ibid, HW-76323, Rev-1.
- RUFF, U.O., LAUSCHKE, G.; 1916. Zh. Anorg. Chem. 97; pág. 73-112.
- SAKANOUÉ, M., ABE, M.; 1967. Radioisotopes, 16(2); pág. 645.
- SAKANOUÉ, M., KOMURA, K.; 1966, J. Nucl. Sci. Technolog. (Tokyo), 3(6), pág. 249-55.
- SAKURAI, T.; 1974. J. Phys. Chem. 78(12); pág. 1140-4.
- SALUTSKY, M., SHAVER, K., ELMLINGER, A., CURTIS, M.L.; 1956. J. Inorg. Nucl. Chem. 3; pág. 289.
- SAMSAHL, K., TANGBOL, K.; 1955. 1st Int. Conf. of Ginebra, Vol. 14, pág. 89.
- SATO, T., NISHIDA, T., YAMATAKE, M.; 1973, J. Appl. Chem. Biotechnol., 23(12); pág. 909-17.
- SCHEVCHENCO, V.B., ZOLOTUKHA, S.I.; KASCHEYEN, N.F., TSARYOV, S.A.; NIKHAILOV, V.A.; TOROPCHENOVA, G.A.; 1968. "Proc. 2nd. Inter. Conf. of Peaceful Uses of At. Energy". Naciones Unidas, Ginebra. Vol. 4; pág. 20.
- SCHLEGEL, E.; 1970. (Cf. Chem. Abts. 72, 1970).

- SCHORTMANN, W.E., DE SESA, M.A.; 1957. Informe USAEC, WIN-85.
- SCHORTMANN, W.E., DE SESA, M.A.; 1958. "Proc. 2nd. Inter. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy" Naciones Unidas, Ginebra. Vol. 3; pág. 333-41.
- SCHUKR, P.; 1972. (Cf. Chem. Abts. 79, 1974).
- SEDLACEK, Z.; 1973. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- SEELMANN-EGGEBERT, W., PFENING, G., MUNZEL, H.; 1974. "Nuklidkarte", 4^a ed. Ges. für Kernforschung. Karlsruhe.
- SELLERS, P.A., FRIED, S., ELSON, R.E., ZACHARIASEN, Wm. H.; 1954. J. Amer. Chem. Soc. 76); pág. 5935-8.
- SHANKAR, J.; VENKATESWASLU, K.S., SUBRAMANYAND, V., SMIT, R.M.; 1965. "Proc. Nucl. Radiation Chem. Symp.". Bombay. 1964 (26-9). (Pub. 1965).
- SHARIKOV, Yu. V., FANAR, A. Ya; 1972. (Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- SHESTERIKOV, V.N., SHMIDT, V.S.; 1973. Radiokhimiya 15(3); pág. 322-7.
- SHIMADA, S., OKOMURA, I., HIGASHI, K.; 1973. (Cf. Chem. Abts. 80, 1974).
- SHIMIZU, T., MUTO, A.; 1974. J. Chromatogr. 88(2), pág. 351-5.
- SHOUP, C.S. Jr.,; 1967. Informe USAEC, ORNL-4077.
- SHYING, M.E., FLORENCE, T.M., CARSWELL, D.J.; 1970, J. Inorg. Nucl. Chem. 32(11); pág. 3493-508.
- SHYING, M.E., FLORENCE, T.M., CARSWELL, D.J.; 1972. Ibid. 34; pág. 213-220.
- SIPOS, T., TOTH, J., ERDI, P.; 1974. React. Kinet. Cat. Letter, 1(2); pág. 209-13.
- SOHN, H.Y., SZEKELY, J.; 1974. Chem. Eng. Sci. 29(2); pág. 630-4.
- SOLA, A.; 1974. Informe EURATON, EUR-5048 f.

- SPITSYN, V.I., D'YACHKOVA, R.A., KAMENSKAYA, A.N.; 1973.
(Cf. Chem. Abts. 81, 1974).
- SRINIVASAN, N., BALASUBRAMANIAN, G.R., CHITNIS, R.T.,
VENKATESWARAN, S., KULKARNI, R.T.; 1973.
(Cf. Chem. Abts., 81, 1974).
- SRINIVASAN, N., NADKARNI, M.N., BALASUBRAMANIAN, G.R.,
RAMANUJAN, A., VENKATESAN, M., GOPALAKRISHMAN,
V.; 1973. (Cf. Chem. Abts. 80, 1974).
- STEINDLER, M.J., STEILD, U.D.; 1958. Informe USAEC, ANL-
5924.
- STEWART, D.C., MACIAS, E.S., BASILE, L.J., MILSTEED, J.;
1968. Informe USAEC, ANL-7486.
- SZEKELY, J., EVANS, J.W.; 1970. Chem. Eng. Sci., 25; pág.
1091-1107.
- SZEKELY, J., EVANS, J.W.; 1971. Met. Trans. 25; pág. 1095.
- TAKEUCHI, T., HANSON, C.K., WADSWORTH, M.E.; 1971. J.
Inorg. Nucl. Chem. 33(4); pág. 1089.
- TAKEUCHI, T., KAWAMURA, K.; 1972. J. Inorg. Nucl. Chem.
34(8); pág. 2497-503.
- TANAKA, H., YAMAGUCHI, A., MORIYAMA, J.; 1971. (Cf. Chem.
Abts. 76, 1972).
- TANANAEV, I.V., CHZAHAD-DA, Lu; 1959. Zh. Neorg. Khim., 21;
pág. 2122-6.
- TOTH, G., GALINA, F.; 1974. Radiochem. Radioanal. Letter,
17(4); pág. 261-6.
- VAN CLEAVE, A.B., BAERG, A.P.; 1957. Canad. J. Technol.,
34; pág. 425.
- VAN DERENTV, E.H., RUDZITIS, E., HUBBARD, W.N.; 1970. J.
Inorg. Nucl. Chem., 32(10); pág. 3233.
- VAN TULY, H.H.; 1964. Informe USAEC, HW-83785.
- VERNONIS, J., CONTE, P., MUXART, R.; 1963. Bull. Soc. Chim.
France 2; pág. 403-5.
- WAKAO, N., NARSE, Y.; 1974. Chem. Eng. Sci. 29(5); pág. 1304-6.
- WEBER, M., TRAUTMANN, N., MENKE, H., HERRMANN, G., KAFFRELL,
N.; 1973. Radiochim. Acta, 19(3); pág. 106-13.

- WEILER, M.R., MATSUMOTO, W.Y.; 1965. Informe USAEC BNWL-159.
- YAGI, S., KUNII, D.; 1955. "5th. Symposium (International) on Combustion". Reinold, N.Y.; pág. 231.
- ZACHARIASEN, Wm. H.; 1949. Acta Cryst., 2; pág. 388-390.
- ZACHARIASEN, Wm. H.; 1959. (Cf. Chem. Abts., 53, 1959).
- ZEBROSKI, E.L., ALTER, R.W., HEUMANN, F.K.; 1951. J. Amer. Chem. Soc. 73; pág. 5646-50.

- - -

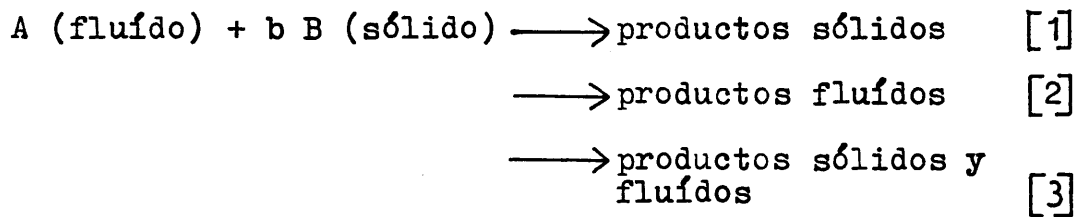
APENDICE I

APENDICE I

1. ASPECTOS GENERALES

Las reacciones en sistemas heterogéneos presentan diferencias fundamentales con respecto a las que ocurren en medios homogéneos (Gregg, 1965; Bamford y Tipper, 1969) ya que en las primeras aparecen dos factores adicionales, (Levenspiel, 1972); en primer lugar, por coexistir dos fases diferentes, en la expresión de la velocidad de reacción deben entrar, además de los términos cinéticos habituales, otros que consideren la transferencia de materia entre ambas fases; en segundo lugar, es preciso establecer un modelo que permita la deducción matemática de la expresión cinética de la velocidad de reacción, siendo posible que, en una reacción coexisten diferentes etapas que deban ajustarse según otros tantos modelos. Por último, si la fase sólida es discontinua, deben considerarse tanto sus características macroscópicas, forma y distribución de tamaños, como las inherentes a su propia estructura, tales como porosidad, densidad de puntos activos, presencia de impurezas o defectos de su retículo cristalino, entre otras.

En general, y prescindiendo de las reacciones sólido-sólido que precisan otro tratamiento, estas reacciones pueden expresarse en la forma:



donde el proceso global conlleva diferentes etapas:

- 1.- Llegada del reactivo fluido a la superficie del sólido.
- 2.- Activación y germinación.
- 3.- Formación y propagación de la especie reaccionante con liberación de los productos de reacción.
- 4.- Evacuación de los productos de reacción y renovación de la superficie de ataque.

Estas etapas pueden subdividirse a su vez en otras; así, por ejemplo, la 1 engloba la difusión del reactivo fluido a través de la capa límite de fluido que rodea al sólido y, si se forma una nueva fase sólida, a través de la capa de ésta. Cada uno de los procesos individuales está caracterizado por su propia velocidad, v_1, v_2, \dots, v_n . La velocidad global de reacción vendrá dada por:

- a) si las etapas son independientes unas de otras:

$$v_{\text{promedio}} = \sum_{i=1}^n v_i \quad [4]$$

- b) si las etapas son sucesivas, y una vez alcanzado el estado estacionario, todas las reacciones individua-

les tendrán la misma velocidad:

$$v_{\text{promedio}} = v_1 = v_2 = \dots = v_n \quad [5]$$

esta velocidad estará determinada por el proceso, o procesos, más lentos, es decir, por la(s) etapa(s) controlante(s).

En cualquiera de los casos las partículas pueden conservar su tamaño y forma inicial, o bien disminuir su tamaño, proceso que puede, o no, ser acompañado por la modificación de la geometría inicial del sólido.

Por último, si la reacción da lugar a otro producto sólido adherente con el inicial, el espesor de la capa de éste aumenta con el tiempo; por ello hay que tener en cuenta la difusión de la especie reactiva fluida y de los productos fluidos de la reacción a través de dicha capa. Este aspecto puede tener una importancia mucho mayor que la difusión en el seno de la fase líquida y constituir un factor limitativo de gran peso en el curso de la reacción.

Las reacciones de este tipo se inician y se mantienen en la interfase y, concretamente, en centros o puntos de la superficie del sólido con energía potencial particularmente alta, cuyo número y superficie de cada uno aumentan con el tiempo según leyes independientes que, al combinarse, dan lugar a que la velocidad global de reacción varíe con el tiempo según una curva sigmoide o de

forma aún más complicada, no representable en su totalidad por una ecuación única. Aunque haya casos en que los centros sean inicialmente abundantes y la reacción empiece pronto, es más frecuente que haya que contar con un periodo de inducción más o menos largo; luego, la reacción se acelera y hacia el final la velocidad vuelve a disminuir. Paralelamente la superficie del sólido inicial se modifica, cambia de forma y disminuye progresivamente a menos que, cuando la velocidad lineal de reacción no es isótropa, se produzcan fragmentaciones que conduzcan a su aumento, con la consiguiente perturbación en la forma general que hasta entonces haya seguido la curva representativa de la velocidad de reacción. Por otro lado, ésta depende de la velocidad con la que se forman y crecen los centros, lo cual viene condicionado por la estructura del sólido y propiedades antes mencionadas de éste que, a su vez, dependen de su historia previa y son muy poco reproducibles. De ahí que el estudio cinético de estas reacciones sea particularmente difícil y que los modelos o ecuaciones establecidas para un sistema dado sean de casi imposible transposición, no ya a otros, sino incluso al mismo sistema abordado en condiciones diferentes. De ahí también, que se planteen problemas graves de cálculo que exigen el empleo de computadores. En esta línea se encuentran los trabajos publicados por Sharikov y Fanar (1972), para el cálculo de las constantes de velocidad de dos reacciones sucesivas de primer orden, Gorman y Connolly (1973), en el caso de dos reacciones competitivas, una de primer y

la otra de segundo orden, Dienys, et al, (1974) y Lee, C.E., (1974), para el cálculo exacto de los datos cinéticos en sistemas binarios; Curtis y Chance (1974), desarrollan un programa de simulación de reacciones químicas en soluciones agitadas y Sipos et al, (1974), para la simulación de reacciones químicas en superficies, entre otros muchos que cabría citar. Hogg (1974), realiza una revisión de 17 programas que abordan el estudio de diversos tipos de sistemas cinéticos.

Se dejará aquí de lado el caso de la disolución de un sólido, que carece de interés en el estudio planteado en este trabajo; parece suficiente decir que, partiendo de consideraciones sencillas, Nernst dedujo una ecuación que describe adecuadamente su cinética y que, posteriormente, ha sido adaptado a diferentes situaciones, teniendo en cuenta la forma geométrica del sólido implicado, (Kanevskii, 1966), y siempre que se trate de un fragmento único de forma definida o de un polvo monodisperso constituido por granos de forma determinada que se conserva a lo largo de todo el proceso.

En cualquier caso, la forma de la interfase y su evolución a lo largo de la reacción condicionan la ecuación cinética de ésta. En la situación más sencilla, la interfase avanza a expensas del sólido que aún no ha reaccionado a una velocidad constante; mediante consideraciones geométricas sencillas se puede llegar a deducir las expresiones que relacionan α , fracción destruida del volumen inicial del sólido, con el tiempo transcurrido, en las que intervienen, además,

los parámetros propios de la forma del sólido, de tal modo que si dicha forma queda dentro del ámbito de decisión del experimentador, éste puede determinar de antemano la ley cinética del proceso.

Ahora bien, esto es sólo rigurosamente cierto si los centros reactivos intervienen todos al mismo tiempo y se desarrollan hasta su coalescencia en una interfase macroscópica. Pero es muy frecuente que los centros se formen y crezcan por separado sin llegar a coalescer y que no ocurran estos procesos simultáneamente en todos ellos; por ello es necesario considerar por separado la velocidad de formación de centros y la de su crecimiento, sobre todo cuando la reacción da lugar a una nueva fase sólida.

Es así como resulta una curva de velocidad aproximadamente sigmoide, según se ha dicho antes; si se supone que la velocidad de crecimiento de los núcleos es constante se llega a deducir que, al menos durante una cierta parte del proceso:

$$\alpha = K_{\alpha} \cdot t^n \quad [6]$$

donde K_{α} es una constante que depende de la forma del centro, de su velocidad de crecimiento, del número de puntos en el sólido iniciales capaces de dar lugar a un centro, del número de ellos que se combinan para este fin y de las dimensiones sobre las que tiene lugar el sistema de crecimiento, pudiendo ambos números ser iguales a n. Son bastantes los casos en los que n tiene el valor tres ("ley cúbica"), que

corresponde a un crecimiento tridimensional de los centros formados simultáneamente; se observa, además, un periodo de inducción, o de crecimiento lento, tal que sólo a partir de él se cumple la ley anterior. Sin embargo, hay otros casos en los que n toma valores distintos, correspondiendo cada uno de éstos a otros tantos mecanismos de formación y crecimiento de los centros.

La reacción pierde velocidad en cuanto el crecimiento de los centros reactivos los lleva al contacto mutuo y termina cuando ha desaparecido o se ha transformado todo el sólido; cabe así considerar un tiempo total de reacción que, en el caso más simple, viene dado por el cociente entre la longitud de una dimensión crítica del sólido (radio de la esfera, semiespesor de una placa), y la velocidad de avance de la interfase, supuesta constante. La situación, no obstante, no es generalmente tan clara, pudiéndose considerar dos casos límite:

- a) sólido dividido en partículas con una cierta distribución de su tamaño, donde la interfase de reacción se forma simultáneamente en todas ellas, y
- b) sólido homodisperso donde la formación de centros y el desplazamiento de la interfase se inicia a tiempos distintos y al azar en cada partícula.

En el primer caso, en la ecuación que relaciona α con el tiempo interviene la que, a su vez, describe la distribución de tamaños. En el segundo caso, se demuestra que hay

una relación lineal entre $\ln(1-\alpha)$ y t , como si se tratara de una reacción sencilla de primer orden. Ahora bien, desde un punto de vista más riguroso, hay que tener en cuenta que en las últimas etapas del crecimiento de zonas de reacción en un cristal, no sólo cesa dicho crecimiento donde entran en contacto los centros, sino que incluso tiene lugar una ingestión de puntos que podría haber formado centros, cuyo número total no se tiene en cuenta en la deducción detallada de las expresiones hasta aquí resumidas. Considerando todo esto, se llega a la expresión siguiente (ecuación de Avrami-Erofeyev):

$$\alpha = 1 - e^{-kt^3} \quad [7]$$

que, en definitiva, se reduce a la ley cúbica antes citada cuando $\alpha \ll 1$, es decir, cuando la reacción está lejos de haber terminado.

Cuando el producto de la reacción es sólido y forma una capa cuyo espesor aumenta a lo largo de la reacción, la velocidad de ésta viene determinada por el transporte de materia a través de la capa a menos que ésta tenga muy poca cohesión; si ésto no ocurre, la velocidad del proceso viene dada por la solución de la correspondiente ecuación de difusión. Esta es la situación predominante, en general, en la descomposición de compuestos iónicos o en procesos de oxidación-reducción donde la migración de las especies eléctricamente cargadas hace que el sistema que reacciona pueda ser

considerado como una pila en estado sólido; suele además, ocurrir que los procesos de migración tengan una energía de activación por lo menos tan elevada como la de reacción propiamente dicha a nivel de la interfase y que, por tanto, sean aquéllos quienes controlen la velocidad global de reacción.

En estas circunstancias se ha demostrado que, en ciertos casos de oxidación de metales y mientras la capa de óxido es adherente y su espesor no rebasa de ciertos límites, el aumento de éste con el tiempo, directamente relacionable con la velocidad global de reacción para una cierta forma del sólido, sigue una ley parabólica, es decir, el espesor es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Esto no se cumple mientras la concentración de oxígeno en la capa externa de la fase sólida es mucho menor que la del inmovilizado en el producto de la reacción, lo cual da lugar a que la interfase se desplace muy lentamente. La adaptación de los principios implicados a partículas de forma esférica lleva a la llamada ecuación de Jander:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = K_j \cdot t \quad [7']$$

donde K_j es una constante que, a su vez, depende de la difusividad de la especie reactiva fluída y de su concentración en el seno de la fase fluída. Esta ecuación que puede ser aplicada a sólidos de distintas formas, no tiene en cuenta la convergencia de las trayectorias de difusión hacia el centro.

tro del sólido a medida que la reacción progresa, por lo que su validez se limita a valores de α menores, en general, que 0,15. Para valores superiores a 0,5 se obtiene mayor concordancia con los resultados experimentales mediante la ecuación de Ginstling-Brounshtein:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = K_j \cdot t \quad [8]$$

Es necesario tener en cuenta, no obstante, que es muy común que, a medida que avanza la reacción, se desarrollan poros y grietas en el producto sólido de la reacción y aparecen cavidades entre éste y el sólido aún no atacado, todo lo cual favorece la difusión del reactivo presente en la fase fluída así como de los productos de reacción solubles en ella. En el caso de la oxidación de los metales esto se manifiesta frecuentemente por el hecho de que la velocidad de reacción es constante y la representación de α en función del tiempo es una línea recta, por lo menos a partir de cierto momento, precedido por un periodo inicial en el que la velocidad aumenta o disminuye, según la naturaleza íntima de la reacción, correspondiendo la transición entre ambos regímenes a un espesor crítico a partir del cual las tensiones en la masa del producto provocan su agrietamiento.

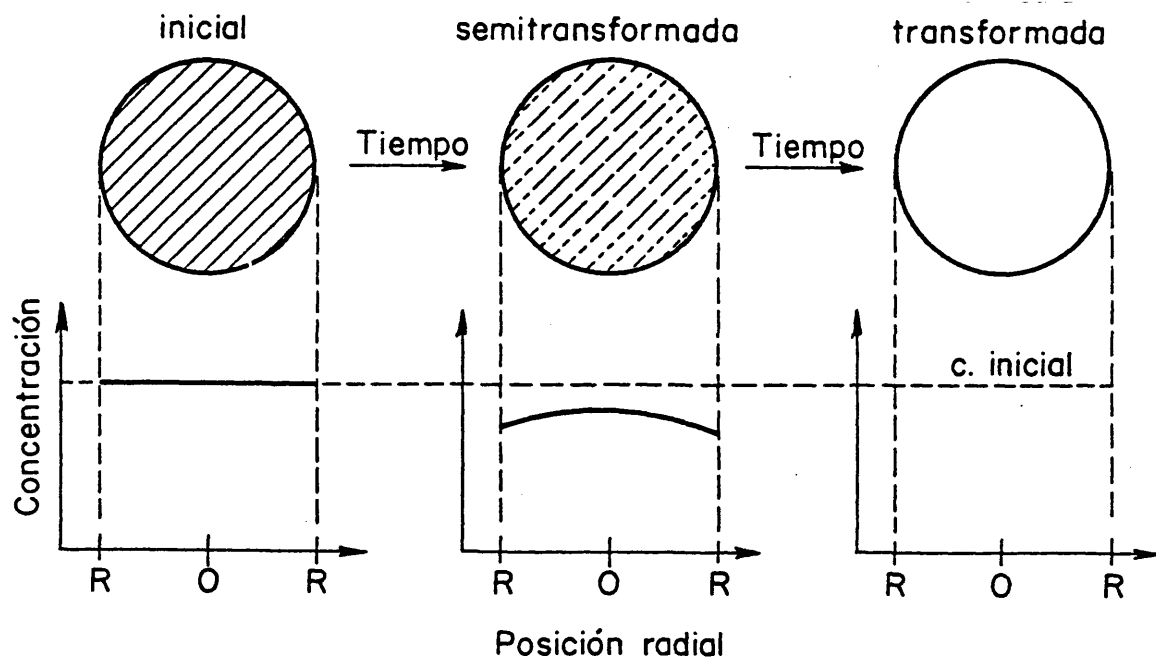


Figura 1. Modelo de conversión progresiva.

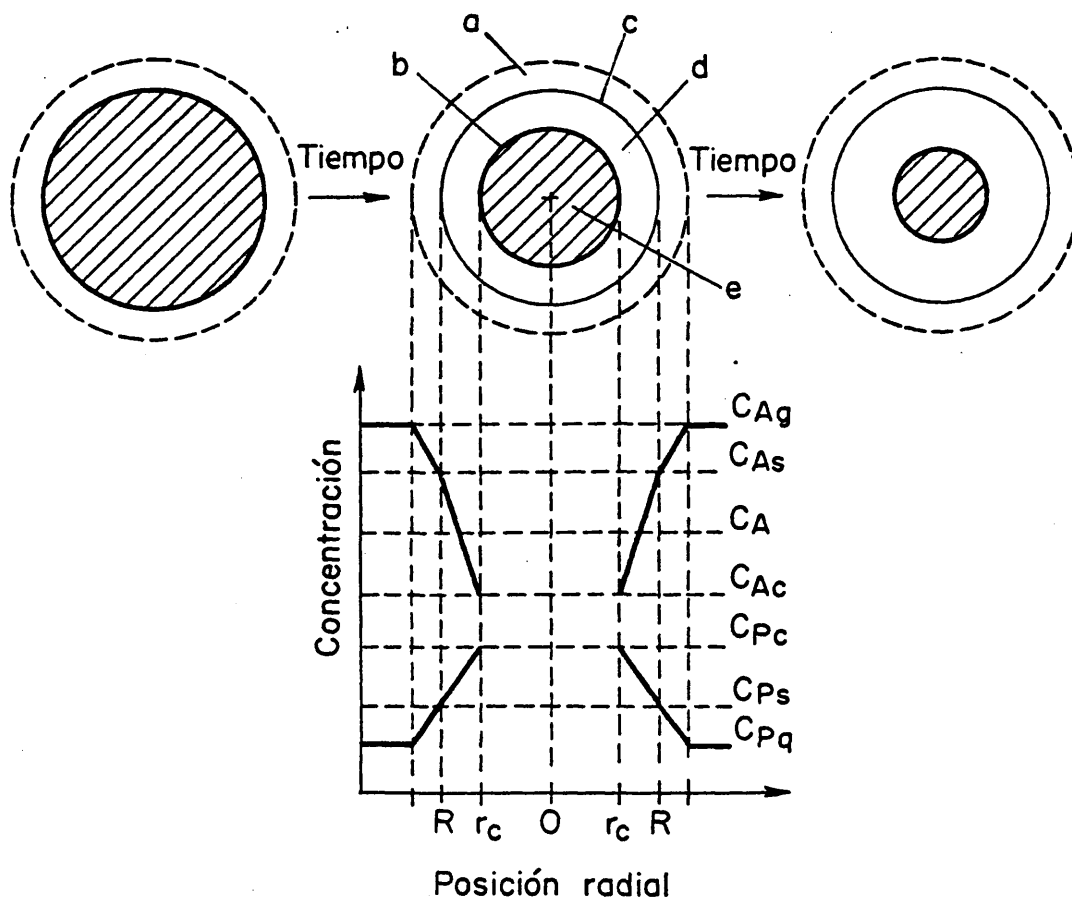


Figura 2. Modelo del núcleo decreciente con productos sólidos adherentes.

a) capa límite de gas; b) superficie de reacción; c) superficie inicial; d) sólido ya reaccionado; e) sólido no reaccionado.

2. MODELOS CINETICOS MAS USUALES PARA SISTEMAS HETEROGENEOS

2.1. Modelo de conversión progresiva

En este modelo se supone que el reactivo fluído penetra y reacciona desde el primer instante en el seno de la partícula sólida, por lo cual ésta se transforma continua y progresivamente, tal y como se representa en la Fig. 1. Sin embargo, este modelo está ampliamente superado puesto que raramente se ajusta a la realidad, por lo que no se entrará en más detalles acerca del mismo.

2.2. Modelo del núcleo decreciente

Consiste en suponer que la reacción ocurre primero en la superficie exterior de la partícula sólida, avanzando progresivamente el frente de reacción hacia el interior de la partícula, la cual mantiene su tamaño inicial, por lo que se crea una capa creciente de sólido que ya ha reaccionado y, por tanto, es inactivo ("cenizas"). Este modelo está representado en la Fig. 2. En todo caso se supone que las zonas de sólido que aún no ha reaccionado y la de cenizas están separadas perfectamente por una superficie definida en la cual tiene lugar la reacción en un estado "cuasi" estacionario.

Así, considerando partículas sólidas de radio R . Yagui y Kunni, (1955), encontraron expresiones sencillas

para la velocidad de reacción, que aunque están deducidas para reacciones sólido-gas son igualmente aplicables cuando la fase fluida es un líquido (Levenspiel, 1972).

En este caso, la reacción puede estar controlada por una de las tres etapas siguientes:

- a) Difusión del reactivo gaseoso, A, a través de la capa límite de fluido que rodea la partícula sólida.

En este caso, el gradiente de concentraciones de A entre la fase gaseosa y la superficie del sólido es constante, siendo esta última nula si la reacción química es irreversible.

- b) Difusión del reactivo gaseoso, A, a través de la capa de sólido que ya ha reaccionado ("cenizas").

Ahora la mayor resistencia se encuentra en la capa de producto reaccionado que rodea, y protege, a la fase sólida inicial; ambos, la interfase y el reactivo A difunden a través de las cenizas aunque, dado que el primer proceso es unas 1000 veces más lento que el segundo, como corresponde a la relación de densidades entre las fases sólida y gaseosa, el proceso puede considerarse que se realiza en un estado "cua-si" estacionario.

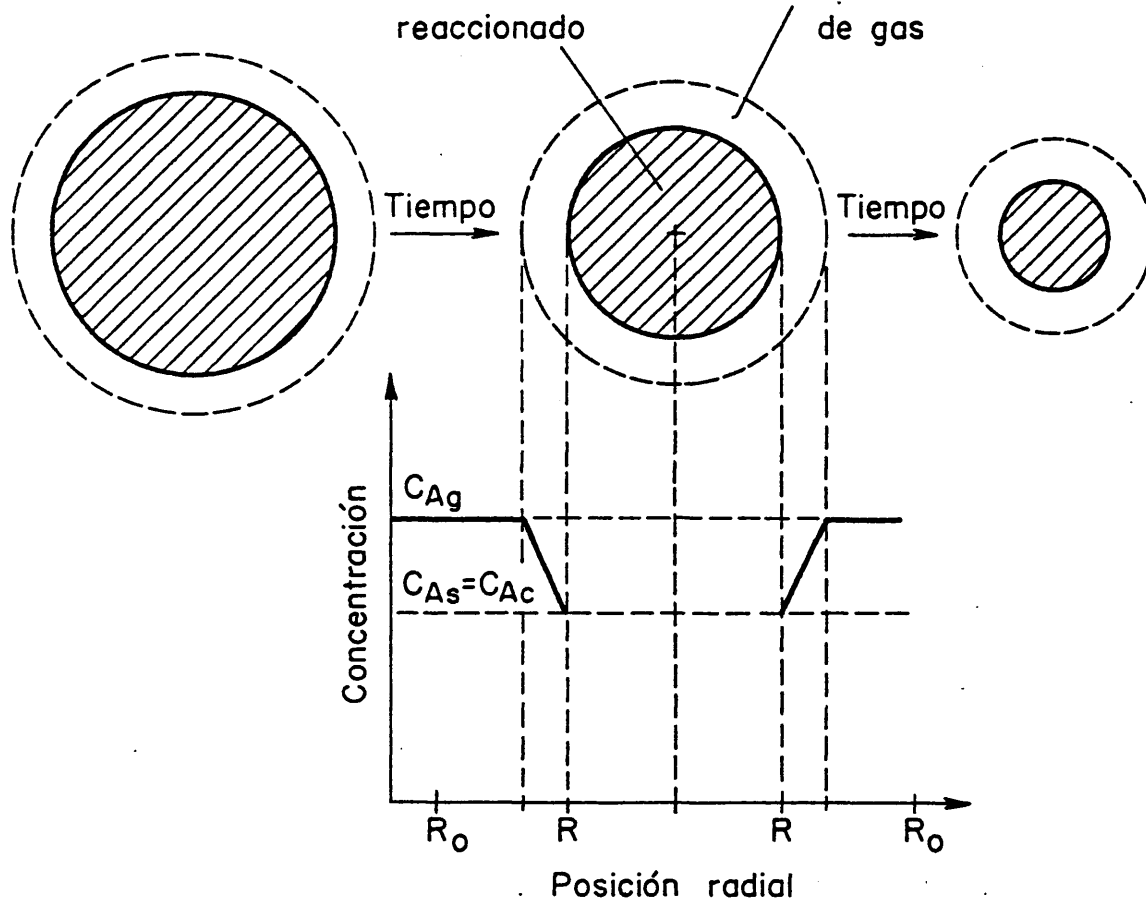


Figura 3. Modelo del núcleo decreciente con productos fluidos o sólidos no adherentes.

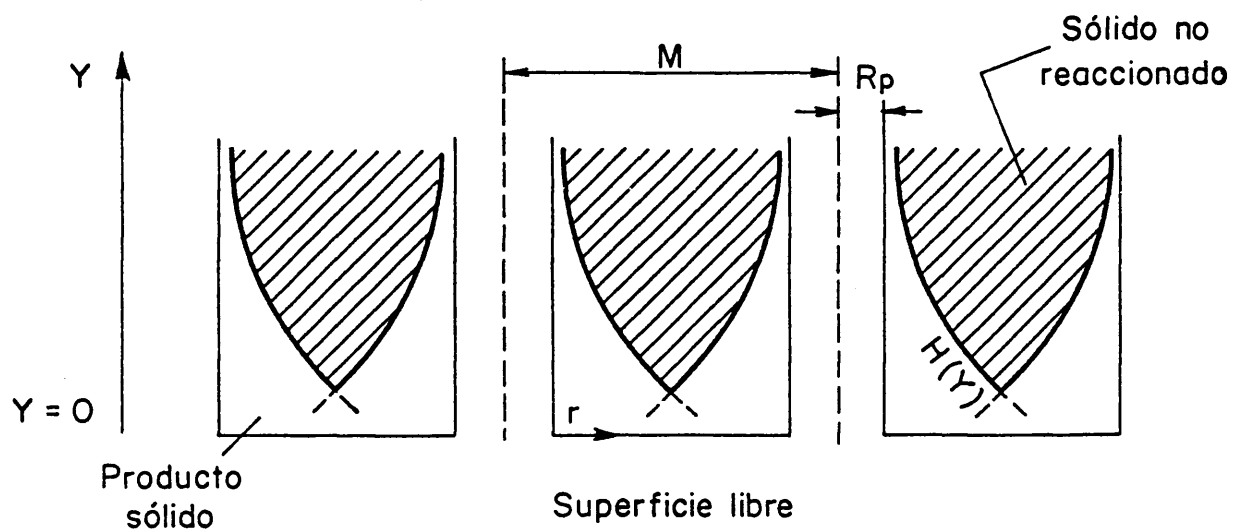


Figura 4. Modelo de poros.

c) Reacción química en la interfase.

Si la reacción química es el proceso más lento, debe tomarse en consideración, como punto de partida, que la velocidad de reacción es proporcional a la superficie existente en cada instante de sólido no reaccionado.

Cuando no se forma una capa de cenizas, bien porque los productos de reacción no son sólidos, bien porque el grado de cohesión de éstos al sólido inicial sea débil, la pastilla va disminuyendo su tamaño hasta desaparecer (Fig. 3). También en este caso puede haber diferentes etapas controlantes:

a) Difusión del reactivo gaseoso a través de la capa límite.

La constante de velocidad variará a lo largo del tiempo, aumentando, en general, al aumentar la velocidad del gas y/o disminuir el tamaño de las partículas. Las ecuaciones teóricas se establecen sobre la base de que, o bien las partículas son de tamaño pequeño (régimen de Stokes) o bien, si no lo son, se mantiene constante la velocidad relativa entre el gas y la partícula.

b) Reacción química en la interfase.

La situación es análoga a la correspondiente cuando el tamaño total de la partícula permanece consg

tante.

Las ecuaciones obtenidas (Yagui y Kunii, 1955; Levenspiel, 1972), para partículas de diferente forma, así como el tiempo necesario para que la reacción sea total, τ , se dan en la Tabla I.

Ahora bien, en un caso real, es difícil poder hablar de una etapa controlante a lo largo de toda la reacción, por lo cual, y estrictamente, las ecuaciones de transformación deben generalizarse de forma que incluyan las resistencias propias de cada etapa individual:

$$-\frac{d r_c}{d t} = \frac{b \cdot C_A \cdot \rho_s}{\frac{r_c^2}{R^2 \cdot K_g} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D} + \frac{1}{K}} \quad [9]$$

donde los sumandos del denominador del segundo miembro corresponden a las resistencias de difusión a través de la capa límite, de la capa de cenizas y a la de la propia velocidad de la reacción en la superficie, respectivamente.

Todo ello, si bien es aceptable desde el punto de vista macroscópico, es evidente que, no toma en consideración el hecho de que la superficie de separación entre el sólido que no ha reaccionado y las cenizas puede ser difusa, ni hace intervenir los parámetros propios de la fase sólida, por ejemplo la porosidad, con lo cual puede conducir a previsiones teóricas en notable desacuer-

TABLA I

Grado de conversión en función del tiempo según el modelo del núcleo decreciente

TAMAÑO TOTAL CONSTANTE		Control difusión en la capa límite	Control por difusión en la capa de cenizas	Control por reacción química
PLACA LISA		$\frac{t}{\tau} = \alpha$	$\frac{t}{\tau} = \alpha^2$	$\frac{t}{\tau} = \alpha$
$\alpha = 1 - \frac{1}{L}$		$\tau = \frac{\rho_s \cdot L}{b \cdot K_g \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_s \cdot L^2}{2 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_s \cdot L}{b \cdot K \cdot C_{Ag}}$
CILINDROS		$\frac{t}{\tau} = \alpha$	$\frac{t}{\tau} = \alpha + (1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha)$	
$\alpha = 1 - \left[\frac{r_c}{R} \right]^2$		$\tau = \frac{\rho_s \cdot R}{2b \cdot K_g \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_s \cdot R^2}{4 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}$	
ESFERA		$\frac{t}{\tau} = \alpha$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-\alpha)$
$\alpha = 1 - \left[\frac{r_c}{R} \right]^3$		$\tau = \frac{\rho_s \cdot R}{3b \cdot K_g \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_s \cdot R^2}{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}}$	$\tau = \frac{\rho_s \cdot R}{b \cdot K \cdot C_{Ag}}$
PARTICULAS PEQUEÑAS (REGIMEN STOKES)		$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-\alpha)^{2/3}$	No aplicable	
		$\tau = \frac{\rho_s \cdot R^2}{2 \cdot b \cdot D_g \cdot C_{Ag}}$		
PARTICULAS GRANDES (u = cte)		$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	No aplicable	
(u = cte)		$\tau = (cte) \frac{R^{3/2}}{C_{Ag}}$		
TAMAÑO DECRECIENTE				

do con los resultados experimentales. Para obviar estos inconvenientes se han establecido otros modelos.

2.3. Modelos de poros

En este modelo, la fase sólida se considera formada por una placa semiinfinita atravesada por poros de igual radio, perpendiculares a la superficie y homogéneamente espaciados, tal y como se representa en la Fig. 4. Se postula que la difusión del reactivo A en el poro es unidireccional, por lo que no existe un gradiente de concentración radial, y que la difusión a través de la masa de producto reaccionado es exclusivamente radial (Szekely y Evans, 1969). Así puede obtenerse la ecuación diferencial no sencilla:

$$-\frac{d H(y)}{d t} = \frac{K \cdot C_{Ap}(y)}{\rho_s \cdot \left[1 + \frac{K \cdot H(y)}{D} \cdot \ln \frac{H(y)}{R_p} \right]} \quad [10]$$

que debe integrarse numéricamente considerando las condiciones iniciales y de límite:

$$C_{Ap} = C_{Ag} \quad \text{cuando} \quad y = 0 \quad [11]$$

$$C_p \rightarrow 0 \quad \text{cuando} \quad y \rightarrow \infty \quad [12]$$

$$H(y) = R_p \quad \text{cuando} \quad t = 0 \quad [13]$$

$$C_{Ap}(y) = C_{Ag} \cdot \exp \left[- \sqrt{\frac{2 \cdot K}{D \cdot R_p}} \cdot y \right] \quad [14]$$

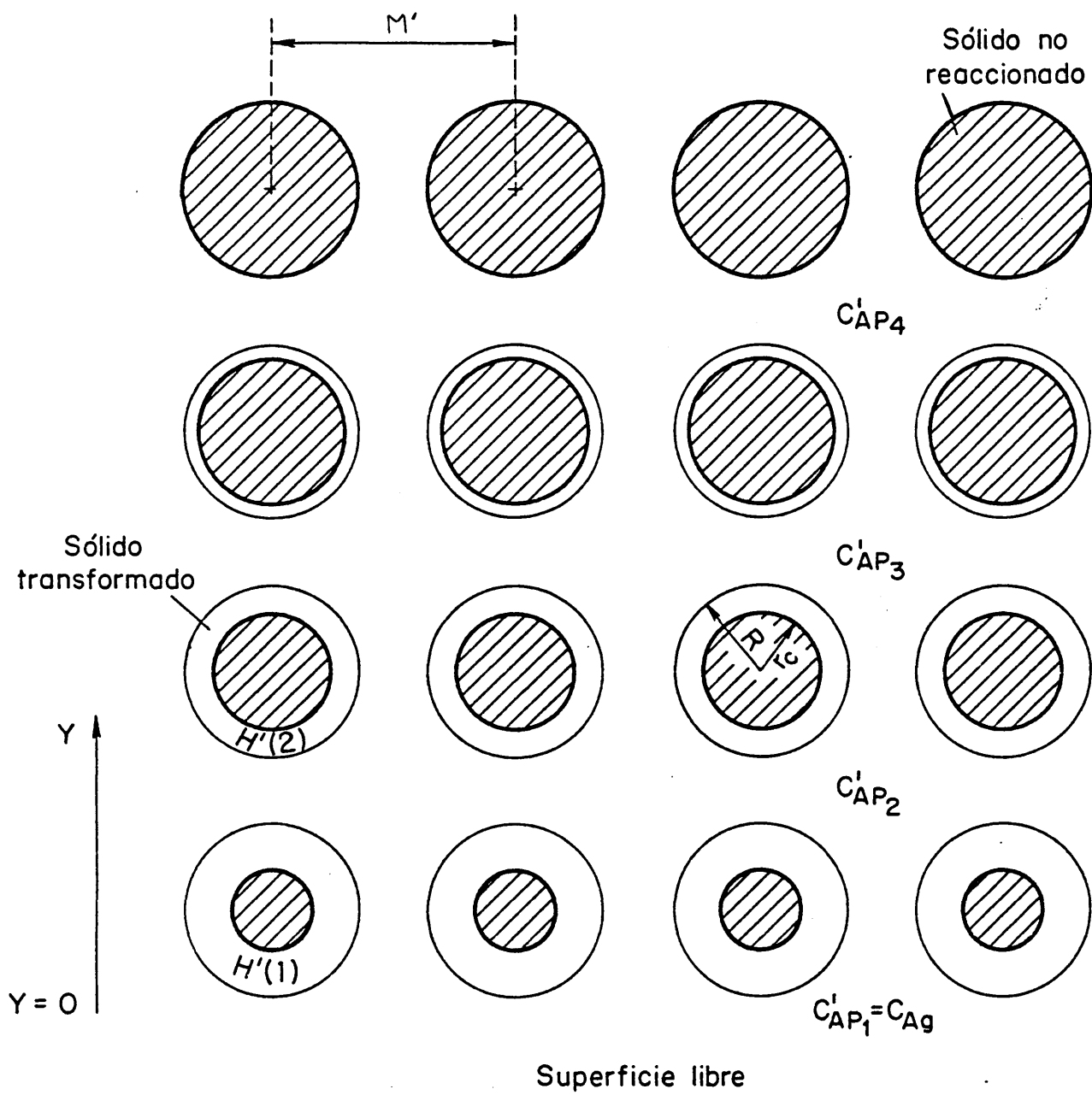


Figura 5. Modelo de gránulos

2.4. Modelo de gránulos

Se supone que el sólido está formado por esferas de igual radio y con centros equidistantes según queda reflejado en la Fig. 5 , reaccionando cada esfera, gránulo, según el modelo del núcleo decreciente.

El estudio acerca del avance de la reacción se hace utilizando las mismas hipótesis que en el modelo de poros (Szekely y Evans, 1969), llegándose a las expresiones:

$$-\frac{d H_i'}{d t} = \frac{C'_{Api}}{\left[\frac{H_i'}{D} - \frac{(H_i')^2}{D.R} + \frac{1}{K} \right] \cdot \rho_s}; \quad 0 \leq H_i' \leq R \quad [15]$$

$$D' \cdot \frac{d^2 C'_{Ap}}{d t^2} = \frac{3 \cdot H'(y) \cdot [1 - S_g] \cdot D \cdot C'_{Ap}(y)}{R^3 \cdot \left[1 - \frac{H'(y)}{R} + \frac{D}{H'(y) \cdot K} \right]} \quad [16]$$

que deben ser manejadas e integradas por un computador analógico, imponiéndose las condiciones:

$$H_i' = R \quad \text{cuando} \quad t = 0 \quad [17]$$

$$C'_{Ap} = C_{Ag} \quad \text{cuando} \quad y = 0 \quad [18]$$

$$C'_{Ap} \rightarrow 0 \quad \text{cuando} \quad y \rightarrow \infty \quad [19]$$

En la discusión de ambos modelos efectuada por Szekely y Evans en el trabajo ya citado, señalan que:

- 1.- La porosidad es un factor importante cuyo aumento conduce a un incremento de la velocidad global de reacción. A porosidad constante, y para igualdad en el

resto de las condiciones, la disminución del tamaño de los poros conduce a una aceleración de la reacción, como consecuencia de que, al mantenerse la porosidad total, debe haber mayor cantidad de poros, aumentando la superficie de contacto entre las fases y disminuyendo la distancia que debe recorrer el reactivo fluído en el seno de la fase sólida. El mismo efecto, y por idéntica causa, tiene la disminución del tamaño de los gránulos.

- 2.- La difusividad en la capa límite gaseosa es siempre un parámetro importante, mientras que la difusividad en la fase sólida, si bien influye en la velocidad global del proceso, sólo es realmente significativa cuando el coeficiente de difusión es muy pequeño.
- 3.- A igualdad de los restantes parámetros, la velocidad de la reacción química es un factor decisivo, hasta el punto de que, en la mayoría de las condiciones estudiadas por estos autores, puede pensarse que es la etapa controlante.
- 4.- El sistema puede representarse por dos series de variables: por un lado, los coeficientes de difusión en las fases sólida y gaseosa y la velocidad de reacción química; por otro, los parámetros estructurales de la fase sólida, tales como el tamaño de los granos o poros, la porosidad total, la distribución y rugosidad de los poros, etc.

5.- Aunque, por sustitución de los parámetros estructu
rales por valores razonables, se obtienen velocida
des promedio de reacción similares a las deducibles
aplicando el modelo del núcleo decreciente, se mejo
ra la posibilidad de interpretar más correctamente
los resultados experimentales, al tiempo que se con
sigue una apreciación de los efectos estructurales.

Posteriores trabajos amplían estos estudios. Así,
dentro del modelo de poros, cabe señalar el de Corrie
et al, (1973), que interrelacionan la difusividad del
reactivo fluido con la estructura interna de los poros
y el de Wakao y Narse (1973), que consideran, tanto la
posibilidad de que un determinado porcentaje de los po-
ros sean parcialmente inactivos ("poros ciegos"), como
el hecho de que, además, tengan una distribución de tama-
ños que permita clasificarlos como macro y microporos,
encontrando en cada caso la posición del frente de la
reacción para diferentes tiempos. Sin embargo, en todos
los casos se parte de una estructura del sólido perfecta-
mente definida; de ahí el interés de trabajos como el
de Pismen (1974), quien trata de tener en cuenta la dis
tribución al azar de los poros así como su propia estruc-
tura interna; no obstante, las ecuaciones a las que lle-
ga, sólo serían de utilidad si se dispusiera de un cúmu
lo de información que normalmente no es asequible, aun-
que se demuestra que la discrepancia observada en los re

sultados experimentales no es atribuible a errores de me
dida, sino a la dificultad inherente a la caracteriza-
ción completa de las experiencias.

Con respecto al modelo de gránulos, las ecuaciones
diferenciales representativas plantean problemas de cálcu-
lo que sólo pueden resolverse por métodos numéricos; sólo
en casos particulares se ha llegado a soluciones analíti-
cas basadas en aproximaciones que, a su vez, conducen a
expresiones tales como las siguientes, aplicables, en prin-
cipio, para todo el entorno de variación de α , (Sohn y
Szekely, 1974):

a) para placas infinitas:

$$k_1 \cdot t = \alpha + k_2 \cdot \alpha^2 \quad |17|$$

b) para cilindros largos:

$$\frac{1}{2} \cdot k_1 \cdot t = (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}) + k_3 \cdot [\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)] \quad [18]$$

c) para esferas:

$$\frac{1}{3} \cdot k_1 \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} + k_4 \cdot [1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha)] \quad [19]$$

en las constantes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 se engloban los distintos
parámetros considerados: superficie externa del gránulo y
de la pastilla, número de moles del sólido que reaccionan
por mol de gas, concentración de este último en los inters-
ticios de la pastilla y en la masa del sólido reaccionado,
difusividad del gas en las cenizas y en la pastilla, cons-
tante de velocidad, etc.

Sin embargo, los modelos hasta aquí presentados no consideran los posibles cambios que se produzcan en las características de la fase sólida como consecuencia del avance de la reacción; para tener en cuenta esta posibilidad se ha desarrollado recientemente el modelo del núcleo disgregado.

2.5. Modelo del núcleo disgregado

Desarrollado por Park y Levenspiel (1975), se aplica a pastillas sólidas no porosas que reaccionan con un gas, o en general con una fase fluida, según las siguientes etapas:

- 1.- Formación de una pastilla granulada, según el modelo de conversión progresiva, como consecuencia de cambios físicos o por la formación de un compuesto intermedio; esta disgregación se considera producida por una reacción de primer orden. La pastilla ya granulada no opone resistencia al paso del gas, por lo que la concentración de A en las fisuras y grietas es igual a la de la fase gaseosa.
- 2.- Los gránulos formados en la primera etapa, reaccionan nuevamente con el gas A, según la reacción de primer orden de acuerdo con el modelo de gránulos.

El tiempo total de reacción, τ , es ahora la suma de los tiempos totales necesarios para que el frente de disgregación alcance el centro de la pastilla, τ_c , y del tiem-

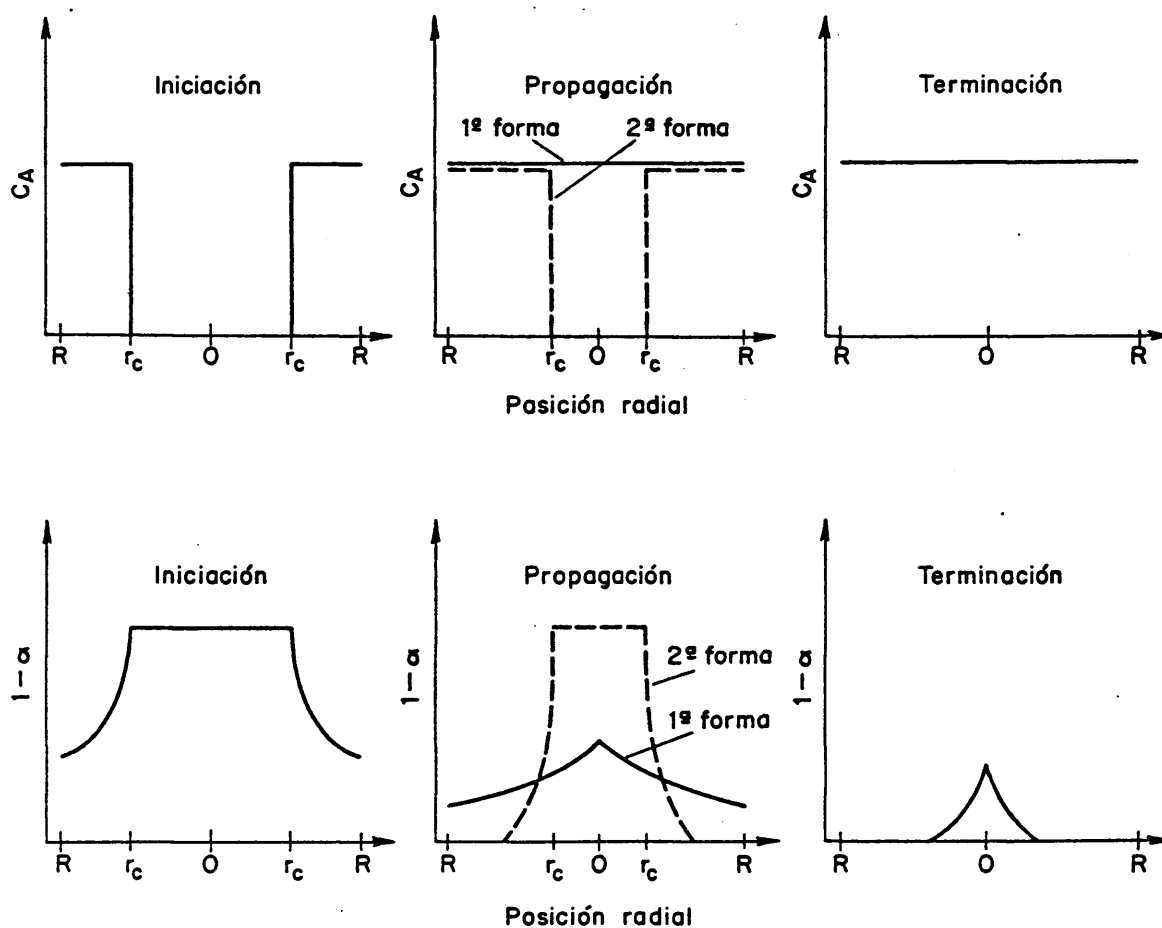
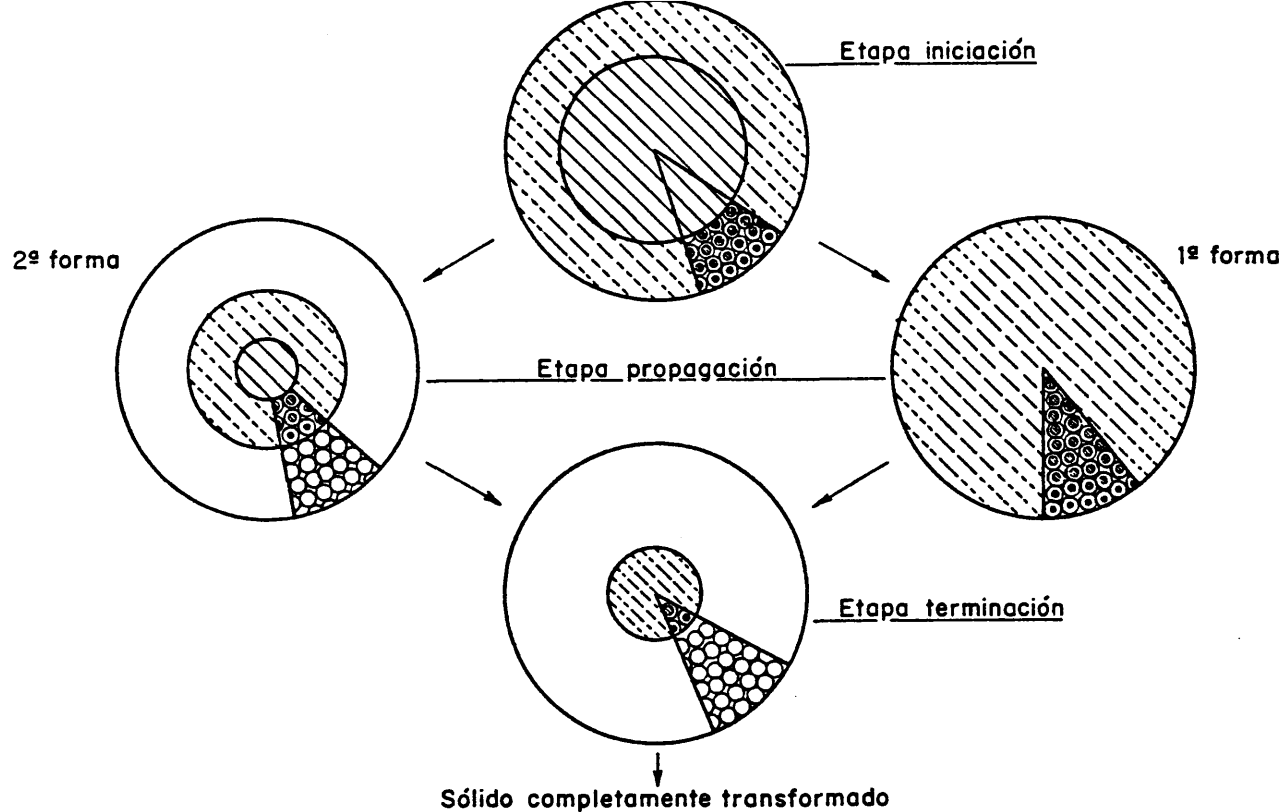


Figura 6. Modelo del núcleo disgregado. Primera forma de propagación: tiempo total de ataque al gránulo mayor que el tiempo total de disgregación; segunda forma: situación contraria

po total de transformación de cada gránulo individual, τ_g :

$$\tau = \tau_c + \tau_g \quad [20]$$

estableciéndose el parámetro adimensional:

$$W = \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_g} = \frac{\tau_c}{\tau} \quad [21]$$

En la Fig. 6 se ilustran diferentes etapas en la reac
ción de transformación del sólido; como se ve en dicha figu
ra pueden establecerse dos formas de propagación:

- 1.- El tiempo de disgregación total de la pastilla es menor que el tiempo de ataque a los gránulos.
- 2.- El tiempo de ataque a los gránulos es menor que el tiempo de disgregación de la pastilla.

En ambos casos la transformación de los gránulos pue
de estar controlada, bien por la velocidad de la propia
reacción química, bien por la difusión de A a través de la
capa de producto transformado que rodea a los gránulos. En
el desarrollo matemático del modelo deben distinguirse en
tre las tres etapas: iniciación, propagación en sus dos for
mas y terminación, lo cual se consigue por la considera-
ción conjunta de las ecuaciones correspondientes a los cua
tro procesos elementales siguientes:

- 1.- Disgregación de la pastilla en función del tiempo:

$$\frac{d r_c}{d t} = - \frac{K \cdot C_{Ag}}{\rho_s} \quad [22]$$

cuya integración conduce a:

$$\frac{r_c}{R} = 1 - \frac{t}{\tau_c} \quad [23]$$

donde:

$$\tau_c = \frac{\rho_s \cdot R}{K \cdot C_{Ag}} \quad [24]$$

2.- Pervivencia de los gránulos en función de su localización:

$$t_g(r) = t - t_c(r) \quad [25]$$

cuya combinación con la ecuación [23] da:

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = \frac{t - \tau_c \cdot (1-r/R)}{\tau_g} \quad [26]$$

3.- Conversión de cada gránulo en función de su localización:

Esta conversión puede estar controlada por la propia reacción química:

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = 1 - \left[\frac{1 - \alpha_g(r)}{1 - \alpha_i} \right]^{1/3} \quad [27]$$

o por los fenómenos de difusión a través de la capa de cenizas que rodea al gránulo:

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = 1 - 3 \cdot \left[\frac{1 - \alpha_g(r)}{1 - \alpha_i} \right]^{2/3} + 2 \cdot \left[\frac{1 - \alpha_g(r)}{1 - \alpha_i} \right] \quad [28]$$

4.- Evaluación de la conversión global de la pastilla

$$1 - \alpha = \frac{3}{R^2} \int_0^R [1 - \alpha_g(r)] \cdot r^2 \cdot dr \quad [29]$$

Así puede obtenerse, después de considerables manipulaciones de la integral [29] las ecuaciones que definen cada etapa en las que, para simplificar se ha hecho:

$$N = 1 - \frac{t}{\tau} \quad [30]$$

$$p = 1 - W - \frac{t}{\tau} \quad [31]$$

$$Q = \frac{1 - \alpha_i}{W^3} \quad [32]$$

a) CUANDO LA VELOCIDAD ESTA CONTROLADA POR LA DE LA REACCIÓN QUÍMICA.

a-1) Etapa de iniciación: $t \leq \tau_g, \tau_c$

$$1 - \alpha = \left[1 - \frac{1}{W} \cdot \frac{t}{\tau} \right]^3 + \frac{Q}{(1-W)^3} \left[\frac{3 \cdot N^2}{4} \left[(1-W)^4 - p^4 \right] - \frac{6}{5} \cdot N \cdot \left[(1-W)^5 - p^5 \right] + \frac{1}{2} \left[(1-W)^6 - p^6 \right] \right] \quad [33]$$

a-2) Primera forma de propagación, $\tau_c \leq t \leq \tau_g$

$$1 - \alpha = \frac{Q}{(1-W)^3} \left[\frac{3 \cdot N^2}{4} \cdot \left[N^4 - p^4 \right] - \frac{6 \cdot N}{5} \cdot \left[N^5 - p^5 \right] + \frac{1}{2} \cdot \left[N^6 - p^6 \right] \right] \quad [34]$$

a-3) Segunda forma de propagación, $\tau_g \leq t \leq \tau_c$

$$1 - \alpha = \left[1 - \frac{1}{W} \cdot \frac{t}{\tau} \right]^3 + Q \cdot (1-W) \cdot \left[\frac{3}{4} \cdot N^2 - \frac{5}{6} \cdot (1-W) \cdot N + \frac{1}{2} \cdot (1-W)^2 \right] \quad [35]$$

a-4) Etapa de terminación, $\tau_g, \tau_c \leq t \leq \tau_g + \tau_c$:

$$1 - \alpha = \frac{Q \cdot N^6}{20 \cdot (1-W)^3} \quad [36]$$

b) CUANDO LA REACCION ESTA CONTROLADA POR LA DIFUSION EN LAS CENIZAS

b-1) Etapa de iniciación, $t \leq \tau_g, \tau_c$

$$1 - \alpha = \left[1 - \frac{1}{W} \cdot \frac{t}{\tau} \right]^3 + Q \cdot (1-W) \cdot \left[z(X) \right]_1^{X_s} \quad [37]$$

b-2) Primera forma de propagación, $\tau_c \leq t \leq \tau_g$:

$$1 - \alpha = Q \cdot (1-W) \cdot \left[z(X) \right]_{X_0}^{X_s} \quad [38]$$

b-3) Segunda forma de propagación, $\tau_g \leq t \leq \tau_c$, :

$$1 - \alpha = \left[1 - \frac{1}{W} \cdot \frac{t}{\tau} \right]^3 + Q \cdot (1-W) \cdot \left[\frac{3}{5} \cdot N^2 - \frac{13}{14} \cdot (1-W) \cdot N + \frac{21}{55} \cdot (1-W)^2 \right] \quad [39]$$

b-4) Etapa de terminación, $\tau_g, \tau_c \ll t \ll \tau_g + \tau_c$:

$$1 - \alpha = Q \cdot (1-W) \cdot \left[\frac{Z(X)}{X_0} \right]_0^0 \quad [40]$$

donde:

$$Z(x) = N^2 \cdot \left[3 \cdot x^6 - \frac{18}{5} x^5 \right] + (1-W) \cdot N \cdot \left[8 \cdot x^9 - \frac{45}{2} x^8 + \frac{108}{7} x^7 \right] \\ + (1-W) \cdot \left[6 \cdot x^{12} - \frac{288}{11} x^{11} + \frac{189}{5} x^{10} - 18 \cdot x^9 \right] \quad [41]$$

en la cual, x , falsa variable, vale:

$$x_s = \left[\frac{1 - \alpha_g(r)}{1 - \alpha_i} \right]^{1/3} = \frac{1}{2} + \cos \frac{\theta_s + 4\pi}{3} \quad [42]$$

donde:

$$\theta_s = \cos^{-1} \left[\frac{2}{1-W} \cdot \frac{t}{\tau} - 1 \right] \quad 0 \leq \theta_s \leq \pi \quad [43]$$

y:

$$x_0 = \left[\frac{1 - \alpha_g(0)}{1 - \alpha_i} \right]^{1/3} = \frac{1}{2} + \cos \frac{\theta_0 + 4\pi}{3} \quad [44]$$

$$\theta_0 = \cos^{-1} \left[\frac{2}{1-W} \cdot \left[\frac{t}{\tau} - W \right] - 1 \right], \quad 0 \leq \theta_0 \leq \pi \quad [45]$$

Es evidente, a la vista de los resultados expuestos, que cuanto más se aproxima un modelo teórico al proceso real de una reacción en fase heterogénea, no sólo se obtienen ecuaciones matemáticas extremadamente complejas y difíciles de manejar, sino que, además, la reacción no puede descri-

birse globalmente siendo preciso recurrir a la sucesión continuada de etapas individuales, cada una de las cuales está regida por una expresión diferente, con la dificultad adicional de que es casi imposible, experimentalmente hablando, determinar el punto de transición, no necesariamente brusco, entre cada etapa. Por lo cual, es imprescindible un ajuste por tanteo de los datos experimentales a las diferentes expresiones posibles, con posterior selección de la más conveniente de acuerdo con su índice de correlación.

Sin embargo, en determinados casos, es posible la simplificación de las ecuaciones anteriores (Park y Levenspiel, 1975). En efecto, cuando el ataque de la pastilla es muy lento, ($\tau_g \ll \tau_c$, $W \simeq 1$), la segunda forma de propagación domina sobre la primera, y todas las ecuaciones, tanto para reacciones controladas por difusión en las cenizas como para las controladas por la propia reacción química, quedan en la forma:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad [46]$$

En el otro extremo, cuando la transformación de los gránulos es muy lenta, ($\tau_c \ll \tau_g$, $W \simeq 0$), la primera forma de propagación es predominante sobre la segunda, quedando las ecuaciones de conversión en la forma

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left[\frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_i} \right]^{1/3}, \quad \tau = \tau_g \quad [47]$$

para procesos controlados por la reacción química en los grá

nulos, y en la forma:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left[\frac{1 - a}{1 - a_i} \right]^{2/3} + 2 \left[\frac{1 - a}{1 - a_i} \right], \tau = \tau_g \quad [48]$$

para procesos controlados por difusión en la capa de productos reaccionados que rodean a cada gránulo.

Como un caso especial, si no se forma ningún producto intermedio, ($a_i = 0$), las expresiones se reducen a las mucho más sencillas de Yagi y Kunii.

Nótese que en este modelo el tiempo total de reacción τ , así como los tiempos totales de disgregación τ_c , y de ataque a los gránulos, τ_g , son parámetros muy importantes y difícilmente determinables por vía experimental. Sin embargo, mediante un adecuado tratamiento de los resultados experimentales pueden llegar a determinarse, haciendo aplicable el modelo. Asimismo, es importante señalar que, gracias al proceso de disgregación que conduce a un elevado grado de homogeneización del material de partida, son menos significativos los efectos atribuibles a la dispersión inicial de los tamaños de la fase sólida.

Otros trabajos que abordan problemas inherentes a los procesos de difusión en sistemas heterogéneos complejos son los de Ravera et al, (1974), los cuales estudian las constantes cinéticas, incluyendo los coeficientes de transferencia de materia y los efectos de la difusión, en relación con el mecanismo aparente en sistemas catalíticos, Sedlacek, (1973),

que determina los coeficientes de difusión en condiciones de estado no estacionario, Oehlmann, (1974), que realiza una revisión acerca de la información obtenida por la aplicación del estado no estacionario sobre los mecanismos de reacción en catalizadores heterogéneos, Frischat, (1974) que, asimismo, realiza una revisión de la difusión en fases sólidas incluyendo fenómenos de autodifusión y difusión química así como de los propios métodos experimentales de investigación de este fenómeno, Jackson, (1974), el cual estudia los efectos del control por difusión en reacciones que involucran la utilización de pastillas catalizadores porosas y, entre otros más, el de Johns y Reed (1974), que determinan la interferencia debida a procesos de difusión sobre reacciones que tienen lugar en sistemas heterogéneos.

Por otro lado, es necesario considerar que en todo proceso en fase heterogénea existe una reacción química que se verifica en la propia interfase, y que esta reacción puede ser el proceso controlante. Además, dado que la reacción en superficie suele ser de primer orden, la representación logarítmica de la curva cinética será lineal. Sin embargo, ya en 1970, Ritchie señala que una representación cinética logarítmica en dos etapas no es incompatible con un proceso controlado por la reacción en superficie.

Varios autores han estudiado recientemente el problema general que plantean las reacciones en la interfase, en cuanto a su acción de control en procesos que se verifican

en fase heterogénea. Entre ellos, y por citar sólo algunos, se encuentran D'Agliano et al, (1974), que señalan que las velocidades de las reacciones catalíticas aumentan o muestran otras irregularidades cuando ciertos grados de libertad del substrato son anormalmente grandes, Kletenik y Vinokurova, (1974), que determinan que la energía de activación de ciertos sistemas de extracción en sistemas líquido-líquido son del orden de 5 a 12 Kcal/mol cuando el proceso limitante es la reacción en la interfase y Houe y Jaycok, (1974), los cuales estudian la influencia que un proceso de regeneración ejerce sobre la superficie de las muestras.

2.6. Otros modelos

Se citarán aquí sólo los más recientes. Para mayor información puede consultarse la revisión efectuada por Idrissi, (1971), así como otras fuentes ya citadas (Cf. Aspectos generales).

Toth y Galina (1974), analizan un modelo cinético tomando como base la suposición de que una superficie está formada por la sucesión continua de zonas de diferente energía de activación; la distribución de estas energías de activación es, asimismo, continua; en este caso, aparece el modelo de no uniformidad energética de tipo Freundlich, según el cual, pueden explicarse ciertos experimentos de intercambio isotópico entre dos fases, sólida y líquida, cuyas gráficas log-log resultan lineales.

Konak (1974a y 1974b), realiza el estudio de un modelo para el crecimiento y disolución de cristales en una solución cuando el proceso se supone controlado por la reacción en la superficie. De estos estudios, se deduce que, si bien el crecimiento de los cristales puede estar controlado por difusión o por la reacción en la superficie, el proceso de disolución está controlado fundamentalmente por mecanismos de difusión, tal y como hace suponer la baja energía de activación puesta en juego y el efecto positivo de la agitación de la disolución sobre el progreso de la reacción, características ambas de este tipo de reacciones.

Por otro lado, Gorokhovatskii et al, (1972), basándose en un modelo que presupone la existencia de una capa en las interfases gas-líquido y líquido-sólido, estudian las diferentes regiones macrocinéticas, disolución, difusión externa, cinética interna y externa, en reacciones catalíticas heterogéneas. Lyubov et al, (1974) señalan que si el parámetro:

$$H = k \cdot R_0 / D \quad [49]$$

donde k , R_0 y D son, respectivamente, el coeficiente cinético, el tamaño inicial del sólido y el coeficiente de difusión, es inferior a 0,1 la reacción de disolución del sólido en otra fase está controlado por el proceso en superficie, mientras que si H es igual o superior a 100 el control procede de la etapa de difusión. En la misma línea podría re-

señarse el trabajo de Chaudhari y Doraiswamy (1974), que dan diversas condiciones para determinar si el control de una reacción dada es cinético, por difusión o mixto.

Un caso particular de las reacciones en fase heterogénea es la reacción de lixiviación, en la cual se produce, fundamentalmente, un intercambio de materia entre dos fases, una sólida y otra líquida, y esto independientemente de que la fase sólida se transforme o no a lo largo del proceso. Sin embargo, el hecho de que la fase sólida se disuelva simultáneamente, o simplemente sufra una transformación química o estructural, afectará necesariamente el proceso de intercambio. Un estudio de cómo un proceso de disolución o formación de una fase sólida afecta al cálculo de la fracción de intercambio de un isótopo entre dos medios heterogéneos ha sido efectuado por Ghattas (1974a y 1974b).

3. MECANISMOS DE REACCION

Los modelos que se acaban de exponer van encaminados a predecir el curso de la reacción a nivel macroscópico; su interés es más tecnológico que científico y, frente a su comparativa abundancia, destaca la escasez de aquellos trabajos donde se estudie lo que ocurre a nivel microscópico con adecuada base experimental; se debe ello, tal vez, a la dificultad de observar lo que realmente ocurre. Por esta razón merece la pena hacer referencia al trabajo de Idrissi (1971), encaminado, precisamente, al estudio de la interfase duran-

te la reacción, para llegar a una formulación del acto químico elemental en un sistema heterogéneo, tanto desde el punto de vista físico-químico, como desde el de un modelo matemático adecuado, partiendo de la fluoruración de monocristales de UO_2 , proceso que se estudia mediante técnicas microcinetográficas y, sobre todo, por difracción electrónica "in situ", con la intención de llegar a ver lo que ocurre en cantidades de materia del orden de los 10^{-15} μg , en zonas con dimensiones de 3 a 5 \AA y dentro de tiempos de 10^{-17} a 10^{-18} s, aún a sabiendas de que estas dimensiones pueden ser todavía excesivas. Se ponen así de manifiesto las siguientes etapas:

- a) Activación previa a la interacción sólido-reactivo: condicionada a las propiedades físicas del primero y a las condiciones operatorias, (temperatura y presión, principalmente). La energía térmica provoca la activación de gérmenes potenciales: defectos de estequiometría, perturbaciones de textura del sólido e impurezas y, además, aumenta la elongación de la vibración de los átomos del sólido.
- b) Primeros choques: en contacto con la superficie del sólido, las moléculas gaseosas activadas se disocian e inician las primeras interacciones de sorción física y química ya consideradas en las teorías clásicas de la colisión y del complejo activado. En el caso de la fluoruración del UO_2 , esto va acompañado de la penetración de

átomos de flúor en el retículo cristalino provocando la dilatación de éste.

- c) Interacción mantenida: lo último provoca activaciones secundarias y dislocaciones del retículo que inducen a la formación de nuevos centros activos; el proceso se continúa hasta alcanzar en la malla elemental del sólido, la concentración del reactivo correspondiente a las distintas fases intermedias detectadas. La interfase así formada hace progresar la reacción según las leyes de su propia cinética al tiempo que, detrás de ella, se estabilizan los productos de reacción mediante la propagación del excedente de energía de activación, reestructuración de los retículos de las fases formadas, retorno a las valencias más estables, etc.
- d) Fin del ciclo: avance de la reacción: se constituye así un "frente de reacción" con estados estructurales diferentes que presentan una energía libre de activación máxima en la zona de contacto inmediato con el sólido aún no atacado y mínima en la zona contigua a las capas del producto final. El avance continúa gracias a la llegada del reactivo directamente o por difusión.

Ahora bien, esto no es más que la esquematización de un proceso con numerosas etapas cada una de las cuales da lugar a un estado intermedio cuya resultante es el acto elemental químico. La interacción de estos estados se desarrolla a nivel estructural, energético y químico

y necesita como máximo diez parámetros para su definición, y sólo con ellos se puede llegar al análisis exacto de la cinética de una reacción heterogénea; en un estudio a escala macroscópica cabe no tener en cuenta alguno de ellos, pero a cambio de no poder deducir conclusiones significativas respecto al mecanismo de la reacción. En estas condiciones, no obstante, se llega a expresiones matemáticas muy complejas de tratamiento difícil o imposible y que incluyen funciones de las que sólo se da una representación cualitativa.

4. UTILIZACION DE MUESTRAS PULVERULENTAS HETERODISPERSAS

Los métodos clásicos de obtención de datos cinéticos de reacciones en sistemas heterogéneos constituidos por un gas o un líquido y un sólido, utilizan muestras de este último únicas y de forma geométrica definida y simple, tales como un monocristal, un pedazo tallado de un mineral, un cilindro obtenido por compresión, acompañada o no por sinterización, o de un polvo con tamaño de partícula lo más homogénea posible. Así y limitando la extensión de la reacción ($\alpha \ll 1$), cabe admitir que permanece constante la forma de la superficie que reacciona y es fácil aplicar los modelos descritos anteriormente.

Ahora bien, Schortman y De Sesa (1957), demuestran que es posible emplear directamente para el fin indicado muestras pulverulentas, con lo que se asegura su unifor-

midad en diferentes experiencias, y seguir el proceso hasta su terminación o hasta el momento más conveniente desde el punto de vista del investigador. Todo ello significa no sólo más sencillez operatoria, sino que los resultados se refieren al material real.

Como contrapartida, se modifica la forma de la curva representativa de la variación de α respecto al tiempo, resultando ser sensible a la granulometría de la muestra, con tendencia hacia la representación propia de un sistema homogéneo a medida que disminuye el tamaño medio del grano. Otra causa de la perturbación de la forma, con aparición de puntos de inflexión, es la fragmentación de los gránulos iniciales en otros menores a medida que avanza la reacción; este proceso puede, además, resultar favorecido si la agitación del medio es demasiado violenta, sobre todo cuando la relación entre la masa del sólido y el volumen del líquido es elevada. Por todo ello, el procedimiento recomendado por estos autores y aplicado por ellos al estudio de la cinética de la disolución de UO_2 en mezclas de carbonato y bicarbonato sódico en presencia de oxígeno (Schortman y De Sesa, 1958), consiste en prestar atención a la pendiente de la curva representativa del proceso bajo la influencia de la variable de interés, (concentración del reactivo, temperatura, etc.), para un valor constante de la fracción de sólido que ha reaccionado. No obstante, tampoco por este camino es posible obte-

ner el valor exacto de la constante de velocidad, pues su determinación exige conocer previamente la superficie verdadera del sólido en cada instante, parámetro que se modifica en el curso de la reacción.

Cabría aquí señalar, además, el trabajo de Bartlett et al, (1972), que aplican el modelo de gránulos a muestras de diferente distribución de tamaños. En la misma línea está el estudio efectuado por Levenspiel (1972), acerca de la conversión promedio de una fase sólida formada por mezclas de partículas de diferente tamaño, y que puede expresarse, en general, en la forma:

$$\left[\begin{array}{l} \text{valor medio de} \\ \text{la fracción no} \\ \text{convertida de} \\ \text{fase sólida} \end{array} \right] = \sum_{\text{todos los tamaños}} \left[\begin{array}{l} \text{valor de la} \\ \text{fracción de} \\ \text{fase sólida} \\ \text{no converti} \\ \text{da de tama-} \\ \text{ño } R_i \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{l} \text{fracción} \\ \text{de fase} \\ \text{sólida de} \\ \text{tamaño } R_i \end{array} \right]$$

[50]

5. ENERGIA DE ACTIVACION

La expresión (Levenspiel, 1972):

$$v = v'_0 \cdot T^m \cdot \exp(-E/RT) \quad [51]$$

resume las predicciones de las versiones más simplificadas, tanto de la teoría de las colisiones, como de la del estado de transición. En la mayor parte de los casos $0 \leq m \leq 1$, aunque en casos más complicados m puede valer 3 ó 4. Esta ecuación también puede expresarse en la for-

ma:

$$\frac{d (\ln v)}{d T} = \frac{m}{T} + \frac{E}{R \cdot T^2} = \frac{mRT+E}{R \cdot T^2} \quad [52]$$

la cual, y dado que en la mayor parte de las reacciones $mRT \ll E$ se reduce a la ley de Arrhenius:

$$\frac{d (\ln v)}{d T} = \frac{E}{R \cdot T^2} \quad [53]$$

Ahora bien, de la simple aplicación de los principios termodinámicos es inmediata la expresión, válida tanto para sólidos como para líquidos:

$$E = \Delta H^{\ddagger} - RT \quad [54]$$

donde ΔH^{\ddagger} es el incremento de entalpía del estado activado; según esto, la diferencia entre la variación de entalpía y la energía de activación aparente deducida según la ley de Arrhenius es pequeña; ahora bien, Levenspiel, (1972), señala que cuando existe una fuerte resistencia debida a la difusión en los poros de la pastilla sólida, debe considerarse la dependencia con respecto a la temperatura de ambas etapas, difusión y reacción química, con lo cual deduce que:

$$E_{\text{observada}} = \frac{E_{\text{verdadera}} + E_{\text{difusión}}}{2} \quad [55]$$

y dado que, habitualmente, la energía de activación de procesos de difusión es despreciablemente pequeña, la ecuación anterior puede simplificarse a la forma:

$$E_{\text{observada}} \simeq \frac{E_{\text{verdadera}}}{2} \quad [56]$$

con la salvedad de que estas expresiones están deducidas para reacciones en fase heterogénea en la cual el sólido actúa como catalizador. Sin embargo, hay que señalar que cualquier reacción en fase heterogénea que implique la transformación de la fase sólida se comporta como autocatalítica ya que, como se ha señalado anteriormente, la reacción avanza gracias al progresivo aumento del número de puntos activos, o centros de reacción, consecuencia de la distorsión en su estructura ocasionada por la propia transformación.

6. NOMENCLATURA

A	: reactivo fluido.
B	: reactivo sólido.
b	: moles de B que reaccionan por mol de A.
C_A	: concentración de A (mol/cm^3).
C_{Ac}	: concentración de A en la interfase (mol/cm^3).
C_{Ag}	: concentración de A en la fase gaseosa (mol/cm^3).
C_{Ap}	: concentración de A en los poros (m.p.) (mol/cm^3).
C'_{Ap}	: concentración de A en los intersticios (m.g.) (mol/cm^3).
$C_{Ap}(y)$: concentración de A en los poros en función de la longitud de penetración (m.p.) (mol/cm^3).
$C'_{Ap}(y)$: concentración de A en los intersticios en función de la penetración (m.g.) (mol/cm^3).
C_{As}	: concentración de A en la superficie de la partícula (mol/cm^3).
C_{pc}	: concentración del producto sólido de la reacción en la interfase (mol/cm^3).
C_{pg}	: concentración del producto sólido de la reacción en el gas (mol/cm^3).
C_{ps}	: concentración del producto sólido en la superficie de la partícula (mol/cm^3).
D	: difusividad del gas reactivo en la capa de producto sólido (cm^2/s).
D'	: difusividad efectiva en fase gaseosa del gas reactivo-producto gaseoso (cm^2/s).
D_g	: coeficiente de difusión molecular (cm^2/s).

E : energía de activación.
 H^{\ddagger} : entalpía del estado activado (cal.).
 $H(y)$: posición radial de la superficie de reacción en función de la penetración (m.p.).
 $H'(y)$: posición radial de la superficie de reacción en función de la penetración (m.g.).
 H_i^{\ddagger} : posición radial de la superficie de reacción en los gránulos de la capa i (m.g.).
 K : constante de velocidad de la reacción de primer orden (s^{-1}).
 $K_{\alpha}, K_j, K_1, K_2, K_3, K_4$: constantes que engloban diversos parámetros estructurales y otras características del sistema.
 L : longitud de la placa de sólido (m.n.) (cm).
 l : longitud de la placa del sólido que ha reaccionado en cada tiempo (m.n.), (cm).
 M : distancia entre los centros de los poros (m.p.) (cm).
 M' : distancia entre los centros de los gránulos (m.g.) (cm).
m.g. : modelo de gránulos.
m.n. : modelo del núcleo decreciente.
m.n.d. : modelo del núcleo disgregado.
m.p. : modelo de poros.
 N : variable definida por la expresión [30].
 p : variable definida por la expresión [31].
 Q : variable definida por la expresión [32].
 R : radio de las partículas o gránulos (cm).
 R_0 : radio inicial de las partículas si las cenizas no son adherentes (cm).

- R_p : radio del poro (m.p.) (cm).
 r : radio de las partículas o gránulos en cada instante de tiempo (cm).
 r_c : radio del sólido no reaccionado (m.n.); radio del sólido no afectado por el frente de reacción (m.n.d.) (cm).
 S_g : $= 1 - \frac{4 \cdot \eta \cdot R^3}{3 \cdot M^3}$ porosidad (m.g.).
 t : tiempo de reacción (s).
 $t_c(r)$: tiempo que tarda en llegar el frente de reacción a la posición r (m.n.d.) (s).
 $t_g(r)$: tiempo de pervivencia del gránulo sito en la posición r (m.n.d.) (s).
 u : velocidad relativa entre la fase sólida y la fluida (cm/s).
 v : velocidad aparente de reacción (cm/s).
 v_i : velocidad aparente de reacción en la etapa i (cm/s).
 x_o : variable definida por la expresión [44] (m.n.d.).
 x_s : variable definida por la ecuación [42] (m.n.d.).
 y : coordenada perpendicular a la superficie libre del sólido (m.p.) (m.g.) (cm).
 α : fracción en volumen de fase sólida transformada.
 α_i : fracción en volumen de sólido transformado en la especie intermedia (m.n.d.).
 $\alpha_g(r)$: fracción en volumen del grano de posición r transformado (m.n.d.).
 ρ_s : densidad molar de la fase sólida (mol/cm³).
 γ : fracción de la fase sólida en el volumen total.
 θ_o : variable definida por la expresión [45] (m.n.d.).

- θ_s : variable definida por la expresión [43] (m.n.d.).
- τ : tiempo de reacción total (s).
- τ_c : tiempo total de disgregación de la pastilla (m.n.d.) (s).
- τ_g : tiempo total de transformación de un gránulo (m.n.d.) (s).
- W : parámetro adimensional de tiempo definido por la expresión [21] (m.n.d.).

- - -

APENDICE II

APENDICE II

EFIGIE: UN PROGRAMA PARA LA EVALUACION FINAL DE LOS ISOTOPOS GENERADOS POR IRRADIACION NEUTRONICA Y POS- TERIOR ENFRIAMIENTO

1. NECESIDAD

El cálculo de la actividad producida de un radionucleido mediante la irradiación neutrónica o con otra partícula durante un cierto tiempo no plantea, en general, problemas complejos. Ahora bien, surgen éstos, como en el caso que aquí se plantea, cuando la composición isotópica del blanco no es unívoca, y los distintos radionucleidos presentes dan lugar a productos que, por alguna razón, son de interés. Además, los productos primarios de la reacción pueden a su vez ser afectados por los neutrones o partículas incidentes, además de por su propia desintegración, si son radiactivos, dando lugar a nucleidos deseables o que interfieren en la cantidad o calidad del producto final.

Para resolver este problema se dispone en la bibliografía de diversos programas de cálculo, citándose a continuación los de uso más difundido.

"Crunch" es un código para IBM-704 capaz de calcular una serie de reacciones de primer orden, lineales o suce-

sivas. Fue diseñado por Lietzke y Claiborne (1960) y su principal inconveniente reside en que no tiene en cuenta la posibilidad de que un radionucleido se produzca si multáneamente por reacciones de captura neutrónica y de sintegración radiactiva.

"Isogen", diseñado por Van Tuly (1964), calcula la generación radioisotópica, con una precisión del 0,1 %, usando dos grupos de secciones eficaces de captura neutrónica, con la ayuda de una IBM-7090. Asimismo, se añaden programas adicionales que permiten la representación gráfica opcional de los resultados y la simplificación de los cálculos complejos.

"Isotopes" es un programa preparado por Friend y Jenkins (1965), para un CDC-1604A, que determina el tiempo óptimo de irradiación en función de la cantidad producida de un determinado isótopo, así como la actividad en Ci/g a distintos flujos.

"Isosearch", implantado por Friend, Lewis y Jenkins (1967) para una CDC-1604A, permite hallar la sección eficaz para una reacción dada, el valor del flujo neutrónico o la actividad de un radisótopo producida, para un esquema de trasmutación de dos o tres radionucleidos.

"Draft", preparado por Oden y Seabold (1971), permite el cálculo de la acumulación de productos de fisión durante y después de un proceso de irradiación.

En una línea comparable a la del presente trabajo, se encuentra el programa en Fortran V "Cora", diseñado por Kurz y Michael (1972) y que permite el cálculo, tanto de la formación, como de la destrucción de nucleidos a través de fenómenos de captura y de desintegración de hasta 10 miembros sucesivos de una serie de reacciones. "Cora" considera además que el blanco puede estar formado, bien por un nucleido exclusivamente, bien por una mezcla arbitraria de los radionucleidos incluidos en las series que se calculan.

"Origen" es un código diseñado por Bell (1973) que usa el método exponencial matricial para resolver el sistema de una serie de reacciones de primer orden, acopladas y lineales con coeficientes constantes, permitiendo el tratamiento de esquemas de trasmutación complejos. Este programa se ha usado para calcular la composición y radiactividad de los productos de fisión, materiales de revestimiento y combustibles nucleares para reactores de diversos tipos.

"Lara" ha sido puesto a punto por Reffo y Vaccari (1974) con el fin de estimar numéricamente la validez de los diversos estudios teóricos que determinan el intervalo de actividad, que se origina en la irradiación de un blanco dado con neutrones de determinada energía.

"Isotex" es un código diseñado por Sola (1974), pa-

ra una IBM-370 que efectúa el cálculo, usando magnitudes de doble precisión, de la concentración de 121 isótopos distribuidos en varios esquemas de trasmutación de cuatro cadenas, producidos por la irradiación con un grupo monoenergético de neutrones dado.

Los programas citados tienen, indudablemente, valor como indicadores de la metodología a seguir en la solución del problema planteado; no obstante, no bastan para cubrir el objetivo aquí planteado. De ahí la necesidad de desarrollar otro, de alcance medio y con posibilidades amplias, que permita conseguir una precisión conveniente.

El nuevo programa tiene que abarcar un número tal de radionucleidos que permita una visión aceptablemente amplia del proceso. Además debe acoger un intervalo extenso de tiempos de irradiación y enfriamiento, y una gama de flujos neutrónicos con vistas a llegar a determinar las condiciones óptimas del proceso. Finalmente debe incluir la posibilidad de que el blanco objeto de la irradiación esté formado por, en general, todos los radionucleidos del esquema de trasmutación considerado, en concentraciones variables.

El presente programa ha sido diseñado dentro de la Unidad Operativa de Isótopos de la Junta de Energía Nuclear, para una computadora UNIVAC 1106 y está escrito en lenguaje Fortran V.

Aunque su aplicación es general, ha sido desarrollado para determinar el proceso óptimo de producción de uranio-232 por irradiación de ionio con neutrones térmicos.

2. DESCRIPCION GENERAL

EFIGIE está basado en la utilización de matrices mono, bi y tridimensionales, pudiendo desglosarse en cinco partes fundamentales:

- a. Almacenamiento y transformaciones previas de los datos.
- b. Cálculo de la acumulación relativa de los radionucleidos para cada flujo, composición del blanco y tiempo de irradiación.
- c. Elección del tiempo óptimo de irradiación para cada flujo y composición del blanco.
- d. Cálculo de la acumulación relativa remanente de los radionucleidos, para cada tiempo de enfriamiento, existentes en un blanco de composición determinada, irradiado durante el tiempo óptimo al flujo neutrónico considerado.
- e. Escritura de las tablas de resultados.

Los nucleidos estudiados se distribuyen en una matriz bidimensional, donde cada término se genera por la

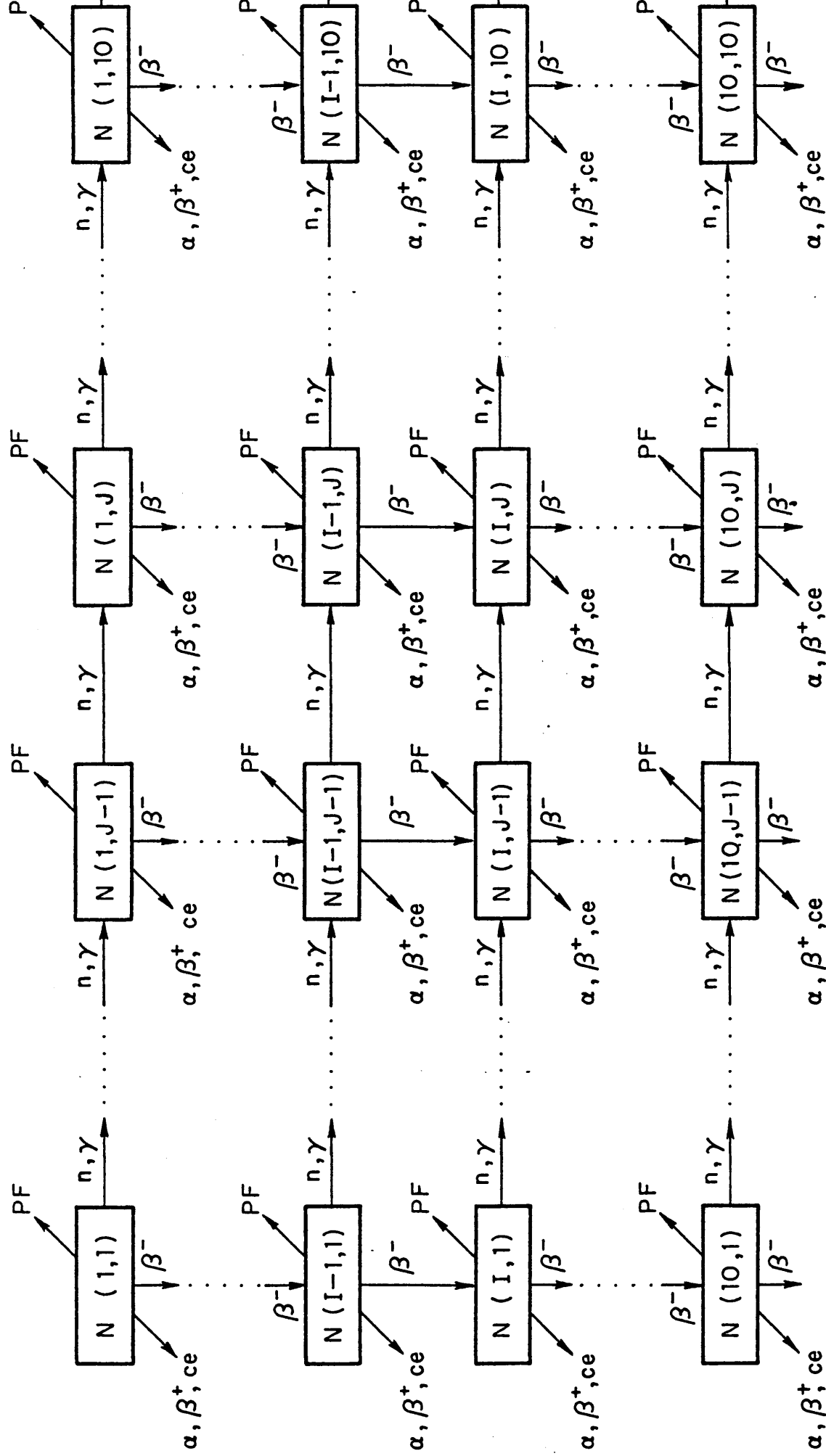


Figura 1. Esquema de transmutación estudiado por el programa EFIGIE

desintegración β^- del elemento de la fila anterior y la misma columna y por captura neutrónica del elemento de la misma fila y de la columna anterior. Este esquema de transmutación puede verse en la Fig. 1. A partir de este punto se llamará $N(I,J)$ al nucleido situado en la fila I y en la columna J . De acuerdo con dicho esquema de transmutación el nucleido $N(I,J)$ se formará, en general, por desintegración β^- del elemento $N(I-1,J)$ y por captura del elemento $N(I,J-1)$.

En dicho esquema se ve que el programa opera con la matriz $N(10 \times 10)$. Estas dimensiones se han establecido pensando en los problemas prácticos de producción de isótopos, donde raramente se utilizarán estas cotas máximas. Sin embargo, el usuario solo está limitado por la capacidad electrónica de la que disponga y no precisa hacer más modificación que variar las sentencias de dimensión y almacenamiento en bloques.

En un caso real, las dimensiones que considera el programa se determinan con la introducción de dos valores enteros correspondientes al número de filas y al número de columnas precisas.

A continuación se pasará a describir detalladamente cada uno de los cinco procesos en que se ha desglosado el programa.

2.1. Almacenamiento y transformaciones previas de los datos

Los datos suministrados al programa son de cuatro clases:

- a - Datos para el control del programa.
- b - Datos nucleares de los isótopos.
- c - Datos de composición del blanco.
- d - Datos auxiliares para el cálculo.

Los datos de control del programa son los siguientes:

- a - Control de inicio/fin. Se efectúa mediante la lectura de una variable lógica, RS, que si es falsa induce al comienzo del programa.
- b - Control para la lectura de tiempos de irradiación. La variable lógica N5 da entrada a nuevos datos de tiempos de irradiación y enfriamiento cuando su valor lógico es falso.
- c - Control para la lectura de datos nucleares de los isótopos. Mediante la lectura del valor falso para la variable lógica N6 se induce la lectura de nuevos datos nucleares.
- d - Control de lectura del flujo y de los precios de irradiación por posición ocupada en el reactor. N7, variable lógica, induce a la lectura de estos datos si su valor lógico es falso.

- e - Control de composición del blanco. N8 para su valor lógico falso indica al programa que debe leer nuevos datos de composición isotópica inicial.
- f - Control para la realización del cálculo de la influencia del enfriamiento en la composición isotópica final. El programa entiende que debe efectuar dicho cálculo si la variable entera K0 vale cero y no lo efectúa para cualquier otro valor.
- g - Control de salida de resultados. Se realiza mediante la variable entera IN. Momentáneamente la única salida posible es mediante la tabulación de los valores numéricos, debiendo ser IN ≤ 3 . Sin embargo está previsto añadir una subrutina de representación gráfica con Plotter, en cuyo caso IN indicará si la salida es por tabulación y/o por representación gráfica.
- h - Control de la necesidad de incluir la pureza isotópica del nucleido que desea producirse en el cálculo de las condiciones óptimas de irradiación. La inclusión se efectúa si la variable entera IP vale uno y para cualquier valor distinto de la unidad, sin soslayar el cálculo de la pureza isotópica, evita su inclusión en el cálculo del parámetro de optimización.

Los datos nucleares de los isótopos que son necesarios para el desarrollo matemático del programa son los siguientes:

- a - M(I,J) es una variable entera que informa al programa acerca de la existencia o inexistencia real del nucleido correspondiente. El programa lo considera, a todos los efectos, como no existente para M(I,J) = 1 y existente para cualquier otro valor. Usualmente para indicar que debe considerarse el nucleido correspondiente, se deja la posición sin perforar, ya que entonces el lector lo traduce como un cero.
- b - IATOM(I,J) es una variable alfa-numérica que almacena el símbolo y el número másico del nucleido correspondiente.
- c - PL(I,J) es una variable real que contiene el periodo de semidesintegración del nucleido N(I,J) expresado en años, días, horas, minutos o segundos.
- d - IX(I,J) es una variable alfa-numérica que contiene la unidad en la que está expresado el periodo de semidesintegración del nucleido correspondiente. IX(I,J) debe ser: Y para años, D para días, H para horas, M para minutos o S para segundos.
- e - SIGI(I,J) es una variable real que almacena la sección eficaz para la reacción (n, γ) del nucleido correspondiente expresada en cm².

f - FI(I,J) es una variable real que contiene la sección eficaz para la reacción (n,f) del nucleido correspondiente, expresada en cm^2 .

g - AB(I,J) es una variable real que representa el tanto por uno de desintegración β^- del nucleido N(I,J).

Si la variable lógica N8 es verdadera el programa elude la lectura de los datos de composición inicial del blanco. La opción que indica la composición del mismo se realiza mediante la lectura de la variable entera IRP.

EFIGIE permite considerar tres tipos diferentes de composición isotópica inicial:

a - El blanco está formado por el radionucleido N(1,1) exclusivamente, cuando IRP = 0. Por lo tanto, no se leen datos de composición inicial.

b - El blanco está formado por dos radionucleidos de la primera fila de la matriz. Esta posibilidad se introduce para cualquier valor de IRP distinto de cero e inferior o igual al número de columnas de la matriz de transmutación en estudio, en cuyo caso el programa entiende que el blanco está formado por los nucleidos N(1,1) y N(1,IRP). Entonces se permite la lectura de un máximo de 100 abundancias isotópicas distintas de N(1,IRP) en N(1,1), expresadas como número de átomos del primero por cada uno del segundo. El número de abundancias que deben leerse se fijan por la lectu-

ra de la variable entera JS y los valores de las mismas se acumulan en la matriz unidimensional ABISO (100).

- c - El blanco está, o puede estar formado por todos los nucleidos existentes en el esquema general de trasmutación. Esta posibilidad se introduce si IRP es mayor que el número de columnas de la matriz en estudio. Ahora el programa comienza la lectura de tantas abundancias isotópicas como elementos tenga la matriz de trasmutación estudiada. Estas abundancias deben estar expresadas como número de átomos iniciales de cada nucleido por átomo inicial de $N(1,1)$, y se acumulan en la matriz unidimensional ABISO (100). Hay que hacer no tar que ABISO (100) acumula los datos de forma que los J primeros corresponden a los sucesivos nucleidos de la primera fila, los términos comprendidos entre $J + 1$ y $2J$, ambos inclusive, a los sucesivos nucleidos de la segunda fila y así sucesivamente.

Los datos adicionales para el cálculo son los siguientes:

- a - N1 es una variable entera que determina el número de filas que posee la matriz de trasmutación real.
- b - N2 es una variable entera que determina el número de columnas de la matriz real de trasmutación.
- c - IB es una variable entera que fija la fila en la que se encuentra situado el nucleido cuya irradiación in

teresa de manera principal al usuario ("isótopo base").

- d - JB es una variable entera que determina la columna a la que pertenece el "isótopo base".
- e - IS es una variable entera que especifica la fila a la que pertenece el nucleido que desea producirse y cuya pureza isotópica debe calcularse ("isótopo fin").
- f - IC es una variable entera que especifica la columna a la que pertenece el "isótopo fin".
- g - KS es una variable entera que fija el número de tiempos de irradiación y enfriamiento que van a introducirse como datos.
- h - T(KS) es una matriz unidimensional de constantes reales que almacena los tiempos de irradiación y enfriamiento, expresados en años, días, horas, minutos o segundos. Para mayor comodidad del usuario se ha establecido que los tiempos introducidos para el cálculo de la irradiación, sean utilizados por el programa para el cálculo del enfriamiento posterior.
- i - IUNT(KS) es una matriz de variables alfa-numéricas que almacena las unidades en las que están expresados los respectivos tiempos de irradiación. La nomenclatura es la misma que la ya mencionada al

hablar de las unidades en las que se expresan los periodos de semidesintegración de los nucleidos.

- j - FLUJO es una constante real que suministra al cálculo el flujo neutrónico térmico expresado en $n.cm^{-2}.s^{-1}$.
- k - PRESI es el precio de la irradiación, por posición ocupada, durante la primera semana. Es una constante real.
- l - PRECS, constante real, que contiene el precio, por posición ocupada, de cada semana de irradiación adicional.

En la Tabla I se indica el orden de entrada de datos, así como el formato de lectura establecido.

El programa, automáticamente, transforma los periodos de semidesintegración, en cualquiera de las unidades en las que pueden estar expresados, a vidas medias en s^{-1} , siempre que se hayan leído nuevos datos nucleares.

También calcula las constantes de captura y de fisión en s^{-1} , multiplicando el valor de la sección eficaz correspondiente por el flujo neutrónico térmico, tanto si se han leído nuevos datos nucleares como si se ha leído un nuevo flujo. En ambos casos calcula, además, la constante total del radionucleido como suma de la vida media, la constante de captura y la constante de fisión, previamente calculadas.

TABLA I

ENTRADA DE DATOS AL PROGRAMA EFIGIE

Grupo tarjetas	Nº de tarjetas	Perfora- ciones	Nombre variable	Tipo de variable	Formato lectura	Unidad	Lectura con dicionada	Descripción
1	1	2	RS	lógica	L1	-	NO	Variable de control inicio/fin. Comienza o continúa para <u>RS = F</u> ; acaba para <u>RS = T</u> .
		3-80	TC	alfanumérica	13A6	-	NO	Título general del cálculo o señal de fin.
2	1	2-3	N1	entera	I2	-	RS = F	Número de filas de la matriz que se calcularán
		5-6	N2	entera	I2	-	RS = F	Número de columnas de matriz que se calcularán
		8	N5	lógica	L1	-	RS = F	Controla la lectura de tiempos de irradiación. Lee si <u>N5 = F</u>
		10	N6	lógica	L1	-	RS = F	Controla la lectura de datos nucleares. Lee si <u>N6 = F</u>
		12	N7	lógica	L1	-	RS = F	Controla la lectura de flujo y coste. Lee si <u>N7 = F</u>
		14	N8	lógica	L1	-	RS = F	Controla la lectura de posición isotópica. Lee si <u>N8 = F</u>

TABLA I (continuación)

Grupo tarjetas	Nº de tarjetas	Perfora- ciones	Nombre variable	Tipo de variable	Formato lectura	Unidad	Lectura con dicionada	Descripción
3	1	1-2	K0	entera	I2	-	RS = F	Control de la realización del cálculo relativo al enfriamiento. Lo hace si $K0 = 0$, lo soslaya si $K0 \neq 0$.
		3-80	TC1	alfanumé- rica	13A6	-	RS = F	Título alusivo.
4	1	1-2	IRP	entera	I2	-	RS = F	Control de la composición del blanco. Si $IRP = 0$ blanco contiene sólo N Si $0 < IRP \leq N2$ el blanco tiene $N(1,1)$ y $N(1,IRP)$ Si $IRP > N2$ el blanco co- tiene todos, en general los nucleidos del esque- ma Título alusivo.
		3-80	TC2	alfanumé- rica	13A6	-	RS = F	
5	1	1-2	IN	entera	I2	-	RS = F	Opción de salida de res- tados. Momentáneamente $IN \leq 3$
		3-80	TC3	alfanumé- rica	13A6	-	RS = F	Título alusivo.

TABLA I (continuación)

Grupo tarjetas	Nº de tarjetas	Perfora- ciones	Nombre variable	Tipo de variable	Formato lectura	Unidad	Lectura con dicionada	Descripción
6	1	1-2	IB	entera	I2	-	RS = F	Fila de "isótopo base"
		3-4	JB	entera	I2	-	RS = F	Columna del "isótopo b
		5-6	IS	entera	I2	-	RS = F	Fila del "isótopo fin"
		7-8	IC	entera	I2	-	RS = F	Columna del "isótopo f
		9-10	IP	entera	I2	-	RS = F	Opción de la inclusión la pureza isotópica d "isótopo fin" en el cá lo del parámetro de op mización; lo incluye s IP = 1; no lo incluye IP \neq 1.
7	mínimo de 1 y máxi- mo de 4	3-4	KS	entera	I2	-	RS=F; N5=F	Número de tiempos de i diación KS \leq 36
		1-7	T(1)	real	F 7.4	variable	RS=F; N5=F	Primer tiempo de irrad ción, expresados en añ días, horas, minutos o gundos.
		8	IUNT(1)	alfanumé rica	A1	-	RS=F; N5=F	Unidad en la que está presado el tiempo; deb Y para años, D para dí H para horas, M para m tos y S para segundos.
		9-15, 17-23 ...	T(KS)	real	F 7.4	variable	RS=F; N5=F	Igual que perforacione 1-7 hasta completar 8 d por tarjeta
		16, 24 ...	IUNT(KS)	alfanumé rica	A1	-	RS=F; N5=F	Igual que 8, hasta com tar 8 por tarjeta.

TABLA I (continuación)

Grupo tarjetas	Nº de tarjetas	Perfora- ciones	Nombre variable	Tipo de variable	Formato lectura	Unidad	Lectura con dicionada	Descripción
8	1-2		M(I,J)	entera	I2	-	RS=F; N6=F	Control de isótopos reales existentes. Se considera existente si $M(I,J) \neq 1$; no existente si $M(I,J) = 1$.
	3-8		IATOM(I,J)	alfanumérica	A6	-	RS=F; N6=F	Símbolo y número másico nucleido. Dos caracteres para el símbolo, guión; tres caracteres para el número másico.
	11-20		PL(I,J)	real	E 10.3	variable	RS=F; N6=F	Periodo de semidesintegración expresado en años, horas, minutos o segundos.
	23	Una por cada nucleido del es-que made trasmutación	IX(I,J)	alfanumérica	A1	-	RS=F; N6=F	Unidad del periodo de semidesintegración. Debe ser para años, D para días, para horas, M para minutos o S para segundos.
	26-35		SIGI(I,J)	real	E 10.3	cm ²	RS=F; N6=F	Sección eficaz para la reacción (n, γ).
	36-45		FI(I,J)	real	E 10.3	cm ²	RS=F; N6=F	Sección eficaz para la reacción (n, f).
	48-51		AB(I,J)	real	F 4.2	-	RS=F; N6=F	Tanto por uno de desintegración β

TABLA I (continuación)

Grupo tarjetas	Nº de tarjetas	Perforaciones	Nombre variable	Tipo de variable	Formato lectura	Unidad	Lectura con <u>diccionada</u>	Descripción
9	1	1-7	FLUJO	real	E 7.1	n.cm ⁻² .s ⁻¹	RS=F; N7=F	Flujo neutrónico térmico
		8-12	PRESI	real	F 5.0	\$	RS=F; N7=F	Precio de la primera semana de irradiación en posición ocupada.
		13-17	PRECS	real	F 5.0	\$	RS=F; N7=F	Precio por cada semana posterior, por posición ocupada.
10	Mínimo 1 y máximo 10	1-8,9-16	ABISO(J5)	real	F 8,4	-	RS=F; N8=F; IRP > N2	Abundancia isotópica de cada radionucleido en el esquema, expresado como número de átomos por átomo de N(1,1). 10 datos por tarjeta.
		...						
10 ¹	1	3-4	JS	entera	I3	-		Número de abundancias isotópicas de N(1,II) en N(1,1).
		1-8,9-16	ABISO(J5)	real	F 8.4	-	RS=F; N8=F; 0 < IRP ≤ N2	Abundancia isotópica de N(1,IRP) en N(1,1) expresada como número de átomos por cada átomo de N(1,1). 10 datos por tarjeta.
10 ²	Tantas como sean precisas							

TABLA I (continuación)

<u>Grupo tarjetas</u>	<u>Nº de tarjetas</u>	<u>Perfora- ciones</u>	<u>Nombre variable</u>	<u>Tipo de variable</u>	<u>Formato lectura</u>	<u>Unidad</u>	<u>Lectura con dicionada</u>	<u>Descripción</u>
		2	RS	lógica	L1	-	IRP = 0 δ	Variable de control inicio/fin.
							IRP > N2 δ	
1 bis	1						$\begin{bmatrix} 0 < \text{IRP} < \text{N2} \\ y \\ \text{J5} = \text{JS} \end{bmatrix}$	
	3-80		TC	alfanumé- rica	13A6		K = KS	Título general

Finalmente efectúa la reducción de los tiempos de irradiación y enfriamiento a segundos, cada vez que se le suministran nuevos datos de tiempos.

Si cualquiera de las unidades en las que el usuario expresa el periodo de semidesintegración de los nucleidos o los tiempos de irradiación no corresponden a las previamente establecidas, el programa escribe:

" & ES UNA UNIDAD IMPROPIA. DEBE SER S,M,H,D,Y. EN EL ISOTOPO &&&&& "

o bien:

" & ES UNA UNIDAD IMPROPIA. DEBE SER S,M,H,D,Y. EN EL DATO && DE TIEMPOS "

pasando el control a la sentencia de fin de programa.

2.2. Cálculo de la acumulación relativa de los nucleidos

Ya se ha dicho con anterioridad que, en el caso más general, el nucleido $N(I,J)$ se genera por la captura neutrónica del nucleido $N(I,J-1)$ y por desintegración β^- del nucleido $N(I-1,J)$ y desaparece por la suma de las reacciones de desintegración (de cualquier tipo), de captura y de fisión. Por lo tanto, la ecuación diferencial de acumulación de dicho nucleido puede expresarse en la forma siguiente:

$$\frac{dN(I,J)}{dt} = \sigma^c(I,J-1) \cdot \phi \cdot N(I,J-1) + \lambda(I-1,J) \cdot AB(I-1,J) \cdot N(I-1,J) - \left[\sigma^c(I,J) + \sigma^f(I,J) \right] \cdot \phi + \lambda(I,J) \cdot N(I,J)$$

[1]

donde:

$N(I,J)$, $N(I-1,J)$, $N(I,J-1)$ son el número de átomos de los nucleidos correspondientes en el tiempo $d t$.

$\sigma^c(I,J)$, $\sigma^c(I,J-1)$ son las acciones eficaces para la reacción (n,γ) de los nucleidos $N(I,J)$ y $N(I,J-1)$ respectivamente, expresadas en cm^2 .

$\sigma^f(I,J)$ es la sección eficaz para la reacción (n,f) del nucleido $N(I,J)$ expresada en cm^2 .

$\lambda(I,J)$, $\lambda(I-1,J)$ son las vidas medias de los nucleidos $N(I,J)$ y $N(I-1,J)$ respectivamente, expresadas en s^{-1} .

$AB(I-1,J)$ es el tanto por uno de desintegración β^- del nucleido $N(I-1,J)$.

ϕ es el flujo neutrónico térmico expresado en $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Para mayor simplicidad en el resto de la exposición, se llamará:

$$PL(I,J) = \lambda(I,J) = \frac{\ln 2}{T_{1/2}(I,J)} \quad [2]$$

donde $T_{1/2}(I,J)$ es el periodo de semidesintegración del nucleido $N(I,J)$ expresado en segundos.

$$\text{SIG}(I,J) = \sigma^c(I,J) \cdot \emptyset \quad [3]$$

$$F(I,J) = \sigma^f(I,J) \cdot \emptyset \quad [4]$$

$$\text{RL}(I,J) = \text{SIG}(I,J) + F(I,J) + \text{PL}(I,J) \quad [5]$$

Con esta nomenclatura la ecuación [1] queda así:

$$\frac{d}{dt} N(I,J) = \text{SIG}(I,J-1) \cdot N(I,J-1) + \text{PL}(I-1,J) \cdot \text{AB}(I-1,J) \cdot N(I-1,J) - \text{RL}(I,J) \cdot N(I,J) \quad [6]$$

La integral definida de la ecuación [6] entre los tiempos $T_1 = 0$ y $T_2 = T$ es:

$$\begin{aligned} N(I,J) = & A(1,I,J) \cdot e^{-\text{RL}(1,1) \cdot T} - A(2,I,J) \cdot e^{-\text{RL}(1,2) \cdot T} - \dots - \\ & A(N2,I,J) \cdot e^{-\text{RL}(1,N2) \cdot T} - A(N2+1,I,J) \cdot e^{-\text{RL}(2,1) \cdot T} - \dots - \\ & A(L,I,J) \cdot e^{-\text{RL}(I,J)} \end{aligned} \quad [7]$$

En esta ecuación las constantes $A(L,I,J)$ que multiplican a los términos exponenciales, y que sólo dependen de las constantes nucleares de los isótopos y del flujo considerado, son elementos de una matriz tridimensional $A(100,10,10)$ cuyos subíndices tienen el siguiente significado:

L = primer subíndice, es el número de orden de la constante en la ecuación del nucleido correspondiente.

I = segundo subíndice, es la fila a la que pertenece el nucleido cuya acumulación se estudia.

J = tercer subíndice, es la columna a la que pertenece el nucleido cuya ecuación de acumulación se estudia.

Cada constante está referida a la del mismo orden (L igual) de los radionucleidos en posiciones (I-1,J) y (I,J-1) mediante la expresión general:

$$A(L,I,J) = \frac{A(L,I-1,J) \cdot AB(I-1,J) \cdot PL(I-1,J) + A(L,I,J-1) \cdot SIG(I,J-1)}{RL(I,J) - RL(N3,N4)}$$

[8]

donde N3 y N4 son los subíndices de la constante total RL(N3,N4) del término exponencial asociado al orden L:

Resulta inmediata la expresión:

$$L = (N2 - 1) \cdot N3 + N4$$

[9]

Evidentemente si $J < N2$, todas las constantes de orden $(N2-1) \cdot I + (J+1)$, $(N2-1) \cdot I + (J+2)$, ... , $(N2-1) \cdot I + N2$ correspondientes a los nucleidos de la fila I y de columnas posteriores al término calculado son nulas para cualquier valor de I. Análogamente, si $I < N1$, las constantes de orden $(N2-1) \cdot (I+1) + J$, $(N2-1) \cdot (I+2) + J$, ... , $(N2-1) \cdot N1 + J$, correspondientes a nucleidos de filas posteriores a la calculada serán nulas.

Un radionucleido perteneciente a la primera fila, $I = 1$, no puede formarse por desintegración β^- de ningún otro de los considerados, por lo que en este caso se soslaya el cálculo del primer sumando de la ecuación [8] . De

la misma manera, se evita el cálculo del segundo sumando del numerador de dicha ecuación para los radionucleidos de la primera columna, $J = 1$.

Cada nuevo radionucleido calculado produce el incremento de un orden en la última constante de su ecuación, correspondiente al término exponencial que incluye la constante total, $(RL(I,J))$, del propio isótopo. Esta última constante no puede ser calculada como función de las de los radionucleidos anteriores en fila y en columna, sino que se deduce de la ecuación [7] cuando se impone la condición límite de que para $T_1 = 0$, el número de átomos del radionucleido $N(I,J)$ es la abundancia isotópica inicial del mismo:

$$ABISO((N2-1).I+J) = A(1,I,J) - A(2,I,J) - \dots A(L,I,J) \quad [10]$$

es decir:

$$A(L,I,J) = A(1,I,J) - \sum_{L1=2}^{L-1} A(L1,I,J) - ABISO((N2-1).I+J) \quad [11]$$

En el caso de que este radionucleido no existiera en el blanco antes de la irradiación, la ecuación general de la última constante queda en la forma:

$$A(L,I,J) = A(1,I,J) - \sum_{L1=2}^{L-1} A(L1,I,J) \quad [12]$$

Para el nucleido N(1,2):

$$A(2,1,2) = A(1,1,2) = \frac{A(1,1,1) \cdot \text{SIG}(1,1)}{\text{RL}(1,2) - \text{RL}(1,1)} \quad [13]$$

Y para el isótopo N(1,1), que sólo posee la constante de primer orden:

$$A(1,1,1) = \text{ABISO}(1) = 1 \quad [14]$$

En el programa, el valor de A(1,1,1) se toma como la unidad, ya que las abundancias isotópicas de los nucleidos se expresan como número de átomos por cada átomo de N(1,1). Con posterioridad, y por razones de presentación numérica de los datos, el número de átomos finales de cada nucleido para cada tiempo de irradiación se multiplica por 100, con lo cual se obtiene la acumulación de cada radionucleido con respecto a 100 átomos de N(1,1).

EFIGIE calcula asimismo, los productos de fisión totales producidos a lo largo de cada periodo de irradiación, sin considerar la evolución exacta de éstos a lo largo del proceso, ya que cualquier tipo de reacción nuclear que pueda sufrir un determinado producto de fisión afectará sólo a la composición isotópica de la mezcla sin alterar la acumulación del total de productos de fisión producidos.

La ecuación diferencial que da el número de átomos totales de productos de fisión originados a partir del radionucleido N(I,J) es:

$$\frac{d}{dt} \text{PF}(I,J) = F(I,J) \cdot N(I,J) \quad [15]$$

La integral definida de esta ecuación entre los límites $T_1 = 0$ y $T_2 = T$ es:

$$PF(I,J) = A(1,I,J) \cdot F(I,J) \cdot \frac{1 - e^{-RL(1,1) \cdot T}}{RL(1,1)} - A(2,I,J) \cdot F(I,J) \cdot \frac{1 - e^{-RL(1,2) \cdot T}}{RL(1,2)} - \dots \quad [16]$$

Los productos de fisión totales originados en el tiempo de irradiación T serán la suma de los producidos por cada uno de los nucleidos:

$$PF = \sum_{I=1}^{N1} \sum_{J=1}^{N2} PF(I,J) = \frac{1 - e^{-RL(1,1) \cdot T}}{RL(1,1)} \cdot \sum_{I=1}^{N1} \sum_{J=1}^{N2} A(1,I,J) \cdot F(I,J) - \frac{1 - e^{-RL(1,2) \cdot T}}{RL(1,2)} \cdot \sum_{I=1}^{N1} \sum_{J=1}^{N2} A(2,I,J) \cdot F(I,J) - \dots \quad [17]$$

Los factores sumatorios que multiplican a las exponenciales, son constantes que engloban a la de todos los radionucleidos del esquema de trasmutación y sólo varían con respecto al orden al que están asociadas. Por lo tanto puede hacerse:

$$C(L) = \sum_{I=1}^{N1} \sum_{J=1}^{N2} A(L,I,J) \cdot F(I,J) \quad [18]$$

con lo cual la ecuación general que da la acumulación total de productos de fisión queda en la forma:

$$PF = C(1) \cdot \frac{1 - e^{-RL(1,1) \cdot T}}{RL(1,1)} - C(2) \cdot \frac{1 - e^{-RL(1,2) \cdot T}}{RL(1,2)} - \dots \quad [19]$$

El programa no considera directamente la existencia de mesómeros de los isótopos considerados. Ahora bien, los mesómeros pueden tenerse en cuenta en forma indirecta, por la introducción sucesiva de dos series de datos nucleares; la primera conteniendo las constantes nucleares de los isótopos en estado fundamental y la segunda con las constantes de los isótopos mesómeros, utilizando el parámetro $AB(I,J)$ para introducir el tanto por uno de desintegración β^- del isótopo $N(I,J)$ en radionucleido $N(I,J+1)$ y en radionucleido $N(I,J+1)^*$, respectivamente.

Si bien este procedimiento presenta el inconveniente de precisar duplicidad de tarjetas y reiteración de determinados cálculos, aumentando el tiempo-máquina consumido, posee la ventaja de no aumentar la capacidad de memoria paralizada y de presentar al usuario dos series independien-tes de datos, que le permiten evaluar la importancia de la aportación relativa de cada una de las series de desinte-gración.

2.3. Proceso de optimación

Al productor de isótopos no le interesa programar la irradiación de tal modo que el radionucleido que desea producir ("isótopo fin") sea un término avanzado en su fila, J alto, o un término perteneciente a una fila de elevado índice, I alto, sino que normalmente la irradiación se ha-rá pensando en la producción del nucleido $N(1,2)$, $N(1,3)$ ó

N(2,2). Sin embargo, el presente programa permite que el usuario elija el radionucleido con respecto al cual desea obtener las condiciones óptimas. Sea IS la fila e IC la columna de dicho isótopo en el esquema de trasmutación. En este caso la irradiación será tanto más adecuada cuanto

- a - mayor sea la cantidad neta del isótopo producida.
- b - mayor sea la pureza isotópica del "isótopo fin" dentro de su fila.
- c - mayor sea el aprovechamiento del radionucleido sobre el cual se plantea la producción ("isótopo base").
- d - menor sea el precio de la irradiación.
- e - menor sea la cantidad total de muestra que debe ser irradiada.

En general, puede definirse un parámetro de optimización (OPTIMO), proporcional a estas variables, y que será función del tiempo de irradiación. El tiempo óptimo, para cada flujo y composición del blanco, será aquél para el cual OPTIMO alcance su valor máximo.

Según lo dicho anteriormente:

$$\text{OPTIMO}(K) = \frac{\text{TPCA}(K, \text{IS}, \text{IC}) \cdot \text{PUR}(K) \cdot \text{APR}(K)}{\text{PREC}(K) \cdot H} \quad [20]$$

donde:

OPTIMO(K) es el parámetro de optimización para el Kenésimo tiempo de irradiación.

TPCA(K,IS,IC) es el Tanto Por Ciento de Accumulación del "isótopo fin", N(IS,IC), para el Kenésimo tiempo de irradiación calculado como:

$$TPCA(K,IS,IC) = 100.N(IS,IC) \quad [21]$$

PUR(K) es la Pureza de N(IS,IC) frente al total de átomos producidos en la fila IS durante el tiempo de irradiación considerado, calculada como:

$$PUR(K) = \frac{TPCA(K,IS,IC).100}{\sum_{J=1}^{N2} TPCA(K,IS,J)} \quad [22]$$

El usuario del programa puede, sin necesidad de soslayar el cálculo de la pureza isotópica, evitar que este factor influya en la determinación de las condiciones óptimas. Esta posibilidad se incluye pensando en casos, como en la producción de protactinio-231, en los que el periodo de semidesintegración de los isótopos de la fila IS, permita que todos ellos, excepto el propio isótopo fin, lleguen a la casi total extinción mediante un periodo de enfriamiento adecuado.

APR(K) es el APRovechamiento que se consigue del "isótopo base" en la producción de "isótopo fin" para el Kenésimo tiempo de irradiación. Se calcula como:

$$APR(K) = \frac{100 \cdot TPCA(K, IS, IC)}{z - TPCA(K, IB, JB)} \quad [23]$$

donde z es la cantidad inicial del "isótopo base" $N(IB, JB)$. En general.

$$z = 100 \cdot ABISO((IB-1) \cdot J + JB) \quad [24]$$

si en el blanco sólo existe el isótopo base

$$ABISO(1) = 1.$$

$PREC(K)$ es el PRECio más aproximado de la irradiación durante el tiempo en estudio, por posición de irradiación ocupada, al flujo que se está considerando. El usuario de los datos de coste como:

$PRESI$ = precio en \$ por semana de irradiación inicial y posición.

$PRECS$ = precio en \$ por cada semana posterior y posición.

Ambos datos son característicos para cada flujo.

Si $T(K)$ es el Kenésimo tiempo, expresado en segundos, el número de semanas completas de irradiación sería la parte entera del cociente:

$$IK = \frac{T(K)}{60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 7} \quad [25]$$

la parte decimal de este cociente puede ser mayor, igual o menor que 0,5. En los dos primeros casos se realiza una aproximación por exceso aumentando el valor de IK en una unidad, y en el último caso, la aproximación es por defecto manteniendo el valor

inicial de IK. El precio de un periodo de irradiación T(K), por posición ocupada, será

$$\text{PREC}(K) = \text{PRESI} + (IK-1) \cdot \text{PRECS} \quad [26]$$

En el caso límite en el que el tiempo de irradiación sea inferior a 0,5 semanas se soslaya el cálculo del segundo sumando de la ecuación [26].

H es un valor proporcional al volumen de muestra que debe ser irradiada para que exista un átomo de N(1,1). Este factor tiene en cuenta las posiciones de irradiación que deben ser ocupadas cuando el material no es isotópicamente puro, tomando el valor:

$$H = \sum_{J5=1}^{N1 \cdot N2} \text{ABISO}(J5) \quad [27]$$

como es evidente, en el caso en que el blanco sólo contenga el "isótopo base" $H = 1$.

2.4. Estudio de la influencia del enfriamiento

El programa calcula, asimismo, el efecto que un periodo de enfriamiento de duración determinada, previo a la separación química, ejerce sobre la cantidad final de cada nucleido estudiado, una vez que el blanco ha sido irradiado durante el tiempo óptimo.

En este caso, el cálculo se efectúa sobre cada una de las columnas de la matriz de trasmutación, puesto que finalizado el bombardeo neutrónico, la única reacción posi

ble es la de desintegración. Es decir:

$$N(1,J) \xrightarrow{\beta^-} N(2,J) \xrightarrow{\beta^-} \dots \xrightarrow{\beta^-} N(I,J) \quad [28]$$

En cuyo caso, según las leyes de desintegración en serie, el Tanto Por Ciento del radionucleido $N(I,J)$, $TPDY(K,I,J)$, después de un tiempo de "Decay", $T(K)$ es:

$$\begin{aligned} TPDY(K,I,J) = & N(I,J)^0 \cdot P(1,I) + N(I-1,J)^0 \cdot PL(I-1,J) \cdot AB(I-1,J) \cdot \\ & P(2,I) + N(I-2,J)^0 \cdot PL(I-1,J) \cdot PL(I-2,J) \cdot \\ & AB(I-1,J) \cdot AB(I-2,J) \cdot P(3,I) + \dots \end{aligned} \quad [29]$$

La inclusión del tanto por uno de desintegración β^- del nucleido $N(I,J)$, $AB(I,J)$, permite considerar que si bien el radionucleido $N(I,J)$ se consume según su constante de vida media, independientemente del tipo de desintegración que sufra, sólo los núcleos de $N(I,J)$ que sufran desintegración β^- originarán átomos de $N(I+1,J)$.

En la ecuación [29] se tiene que:

$N(I,J)^0$ es el número inicial de átomos del radionucleido en el instante en el que se inicie el periodo de enfriamiento. Si el blanco ha sido irradiado durante el tiempo óptimo, $T(KOP)$, será:

$$N(I,J)^0 = TPCA(KOP,I,J) \quad [30]$$

$P(N,I)$ es la constante de orden N del radionucleido de la fila I y de la columna que se estudia, calculada como:

$$P(1,I) = e^{-PL(I,J) \cdot T} \quad [31]$$

si T es el tiempo de enfriamiento que se considera y $PL(I,J)$ es, como ya se ha dicho, la vida media del nucleido $N(I,J)$,

$$P(2,I) = \frac{e^{-PL(I,J) \cdot T} - e^{-PL(I-1,J) \cdot T}}{PL(I,J) - PL(I-1,J)} =$$

$$= \frac{P(1,I) - P(1,I-1)}{PL(I,J) - PL(I-1,J)} \quad [32]$$

$$P(3,I) = \frac{P(2,I) - P(2,I-1)}{PL(I,J) - PL(I-2,J)} \quad [33]$$

y en general:

$$P(N,I) = \frac{P(N-1,I) - P(N-1,I-1)}{PL(I,J) - PL(I-N+1,J)} \quad [34]$$

Por lo que la ecuación general correspondiente al radionucleido $N(I,J)$ puede expresarse en la forma:

$$TPDY(K,I,J) = TPCA(KOP,I,J) \cdot P(1,I) +$$

$$+ \sum_{N=2}^I \left\{ [P(N,I) \cdot TPCA(KOP,I-N+1,J)] \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[\prod_{M=I-1}^{I-N+1} [PL(M,J) \cdot AB(M,J)] \right] \right\} \quad [35]$$

y este cálculo se repite tantas veces como columnas contenga la matriz de trasmutación.

2.5. Salida de datos y resultados

La salida de datos se realiza, por el momento, mediante la tabulación de los resultados en la forma siguiente:

- a - En la primera página de resultados se imprimen los títulos generales del programa.
- b - En la segunda página los radionucleidos considerados y sus constantes nucleares calculadas.
- c - En la tercera página, y siguientes, los datos de tanto por ciento de acumulación isotópica, la pureza del radionucleido "fin", el aprovechamiento del radionucleido "base", la cantidad de productos de fisión totales, el parámetro de optimación y el precio en dólares de la irradiación para cada tiempo de irradiación. La tabulación está prevista que contenga como máximo los resultados para 10 tiempos de irradiación y 50 radionucleidos. En la última página de la serie se escribe el valor del parámetro óptimo para ese flujo, así como el tiempo de irradiación a que corresponde.
- d - A continuación, y si se ha indicado que debe efectuarse el cálculo relativo al proceso de enfriamiento, tabula los resultados correspondientes de análoga manera a la tabulación del párrafo anterior.

3. LIMITACIONES

El programa posee las siguientes limitaciones:

- 1.- No se estudian los radionucleidos producidos por otro tipo de reacciones nucleares distintas a las (n, γ) . Por lo tanto no permite considerar el proceso de autoalimentación producida por reacciones del tipo $(n, 2n)$ o cualquier otro proceso similar.
- 2.- No se evalúan los radionucleidos producidos por desintegración α , β^+ ni CE.
- 3.- No desglosa los productos de fisión ni especifica la evolución individual de los mismos a lo largo del tiempo.
- 4.- No prevé que un material pueda someterse a sucesivos periodos de irradiación y enfriamiento.
- 5.- No considera más que un tipo de secciones eficaces.
- 6.- La única forma de expresar los resultados es en forma de tablas.

Sin embargo, están en estudio las modificaciones pertinentes que permitirán la eliminación de las limitaciones cuarta y sexta. Las limitaciones introducidas en el número de radionucleidos considerados, en el número de los tiempos de irradiación y enfriamiento y en el número de abundancias isotópicas consideradas, son ficticias, ya que basta modificar las sentencias que fijan las dimensiones de las matrices y las de almacenamiento en bloques. Su único límite viene dado por la capacidad de memoria de la computadora disponible.

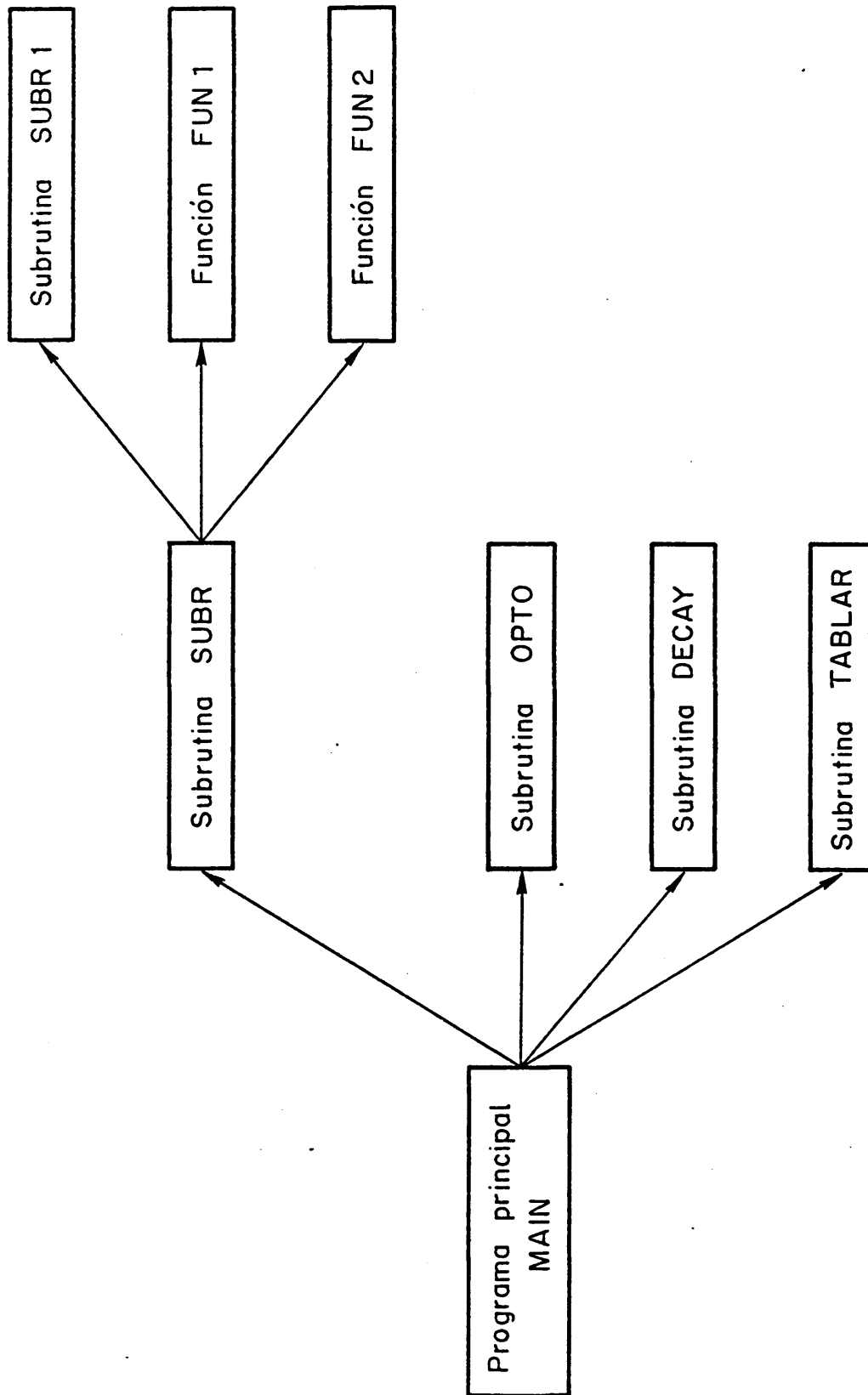


Figura 2. Fraccionamiento del programa EFIGIE

4. FRACCIONAMIENTO DEL PROGRAMA

Con el fin de aprovechar lo mejor posible, la memoria del computador, se ha fraccionado el esquema de cálculo tal y como se indica en la Figura 2. La mayor parte de las variables se acumulan en zonas comunes nominadas, para su transmisión a las partes del programa en las que son necesarias. No parece tener interés la realización de una descripción más detallada de este mecanismo, por ser sobradamente conocido por el usuario.

A continuación se pasará a la descripción detallada de cada una de las partes en las que se ha dividido el programa.

4.1. Descripción de MAIN

El programa principal, MAIN, posee el siguiente esquema operativo:

- 1 - Lee la variable de control inicio/fin, RS.
- 2 - Si $RS = V$, da por finalizado el cálculo.
- 3 - Si $RS = F$, inicia el proceso, o reproceso, leyendo los datos a que haya lugar. Para más detalle acerca del proceso de lectura, ver la Tabla I.
- 4 - Iguala a uno el subíndice de la matriz de abundancias isotópicas.
- 5 - Llama a la subrutina SUBR.

- 6 - Si ha habido error en las unidades en las que están expresadas los tiempos de irradiación o los periodos de semidesintegración, pasa el control al apartado (1).
- 7 - Pone a cero las matrices de resultados.
- 8 - Toma el primer dato de tiempos.
- 9 - Calcula el tanto por ciento de acumulación de aquellos nucleidos del esquema de trasmutación para los que $M(I,J)$ sea distinto de uno (ecuación [7] y [21] del apartado 2.2).
- 10 - Si, por errores acumulativos en el cálculo, alguno de los datos del resultado anterior resulta negativo, lo anula.
- 11 - Calcula la pureza del "isótopo fin" (ecuación [22] del apartado 2.3).
- 12 - Calcula el aprovechamiento del "isótopo base" (ecuación [23] del apartado 2.3)
- 13 - Elige el siguiente valor del tiempo y repite el cálculo desde (9) hasta concluir con todos los datos de tiempos introducidos.
- 14 - Calcula los productos de fisión totales para todos y cada uno de los tiempos de irradiación (ecuación [19] del apartado 2.2)
- 15 - Llama a la subrutina OPT0.

- 16 - Elige el valor máximo del parámetro de optimación y determina a qué tiempo de irradiación corresponde.
- 17 - Si KO es distinto de cero, llama a la subrutina DECAY.
- 18 - Si IN es menor o igual a 3, llama a la subrutina TABLAR.
- 19 - Si IRP es igual a cero, o cuando IRP es mayor que el número de columnas de la matriz de trasmutación, o si se han completado los cálculos para todas las abundancias isotópicas introducidas de $N(1, IRP)$ en $N(1, 1)$, devuelve el control al apartado (1).
- 20 - Si la tercera de las condiciones del apartado anterior no se cumple, elige el valor de la siguiente abundancia isotópica y pasa el control al apartado (5).

4.2. Descripción de SUBR

La subrutina SUBR es llamada por el programa principal y su misión es la siguiente:

- 1 - Si no se han leído nuevos datos de tiempos pasa el control al apartado (5).
- 2 - Compara las unidades de cada tiempo de irradiación con las establecidas.
- 3 - Cuando encuentra su homóloga, multiplica el tiempo por el factor correspondiente para su reducción a segundos.

- 4 - Si no se produce la identidad con ninguna de las unidades, escribe un mensaje de error y devuelve el control al apartado (11) de la subrutina.
- 5 - Si no se han leído nuevos datos isotópicos pasa al apartado (7).
- 6 - Repite un proceso idéntico al descrito en (2), (3) y (4) para cada uno de los periodos de semidesintegración, calculando, en su caso, la vida media en s^{-1} .
- 7 - Si no se ha leído, ni nuevo flujo, ni nuevos datos nucleares de los isótopos, pasa el control al apartado (9).
- 8 - Calcula las constantes nucleares de captura, fisión y total para cada isótopo.
- 9 - Calcula las constantes de las ecuaciones de acumulación (fórmula [8] del apartado 2.2) por llamadas a las funciones FUN1 y FUN2 y a la subrutina SUBR1.
- 10 - Calcula las constantes de las ecuaciones de acumulación de los productos de fisión (fórmula [18] del apartado 2.2).
- 11 - Devuelve el control al programa principal.

4.3. Descripción de OPTO

La subrutina OPTO es llamada por el programa principal con el objeto de determinar el parámetro de optimización para todos y cada uno de los tiempos de irradiación

considerados. Su forma operativa es la siguiente:

- 1.- Determina el número de semanas de irradiación, aproximando por defecto o por exceso según la ley 4/5.
- 2.- Determina el precio de la irradiación.
- 3.- Calcula el parámetro de optimación en función del precio de la irradiación, de la cantidad neta de "isótopo fin" y del aprovechamiento del "isótopo base".
- 4.- Si IP vale 1, introduce en el cálculo del parámetro OPTIMO el factor de la pureza isotópica del "isótopo fin".
- 5.- Si IRP es 0, pasa el control al apartado (9).
- 6.- Si IRP es mayor que cero y menor o igual al número de columnas de la matriz estudiada, calcula el factor H (apartado 2.3) como suma de las abundancias isotópicas iniciales de $N(1,1)$ y $N(1,IRP)$.
- 7.- Si IRP es mayor que el número de columnas del esquema estudiado, calcula H como suma de todas las abundancias isotópicas iniciales.
- 8.- Introduce el valor de H, obtenido en el apartado (6) ó (7), según corresponda, en el parámetro de optimación.
- 9.- Devuelve el control al programa principal.

4.4. Descripción de SUBR1

La subrutina SUBR llama a la SUBR1 para el cálculo de la última constante de cada ecuación de acumulación

(fórmula [11] del apartado 2.2). Dada la simplicidad de su cálculo no es necesaria una explicación más detallada.

4.5. Descripción de FUN1 y FUN2

La subrutina SUBR llama a FUN1 y a FUN2 para calcular, respectivamente, el segundo y el primer sumando de la ecuación [8] obtenida en el apartado 2.2.

4.6. Descripción de DECAY

DECAY es llamada por el programa principal si, y sólo si, KO es distinto de cero. Su misión es calcular cual es el tanto por ciento final de cada radionucleido, cuando el material blanco ha sido sometido a una irradiación durante el tiempo óptimo y a un enfriamiento, previo a la separación química, que se prolonga durante tiempos variables. Dicho cálculo lo efectúa de la forma:

- 1 - Elige el primer tiempo de enfriamiento.
- 2 - Toma la primera columna de la matriz general de transmutación.
- 3 - Calcula las primeras constantes de las ecuaciones generales de desintegración, según la fórmula [31] del apartado 2.4.
- 4 - Calcula las restantes constantes, según la fórmula [34] del apartado 2.4.

- 5 - Calcula el número final de átomos de cada radionucléido de la serie de desintegración, según la fórmula [35] del apartado 2.4.
- 6 - Repite el cálculo de (3) a (5) para cada columna.
- 7 - Repite el cálculo de (2) a (6) para cada tiempo de enfriamiento.
- 8 - Devuelve el control al programa principal.

4.7. Descripción de TABLAR

MAIN llama a TABLAR, una vez finalizado el cálculo, para la escritura de resultados si IN es menor o igual a 3. Estos resultados se dan en tablas tituladas de un máximo de 50 filas por hoja de impresión y de hasta 11 columnas por tabla (120 caracteres). Si el número de radionucleidos es inferior a 15 y los tiempos de irradiación son más de 20, escribe dos tablas por página.

La salida de resultados se ha pensado que sea lo suficientemente explícita como para que el usuario no tenga problemas a la hora de interpretarlos.

5. TRANSCRIPCION DEL PROGRAMA

A partir de la página 240 se da la transcripción completa del programa EFIGIE, en lenguaje FORTAN V.

MAIN PROGRAM

```

    DIMENSION T(36),PL(10,10),PL(10,10),SIGI(10,10),SIG(10,10),FI(10,
*10),F(10,10),IATOM(10,10),IX(10,10), IUNT(36) ,A(100,10,10),C(100
*),PF(36),PUR(36),APR(36),TPDY(36,10,10),TPCA(36,10,10),ABISO(100),
*OPTIMO(36),PREC(36),TC(13),TC1(13),TC2(13),TC3(13),AB(10,10)
    COMMON/ALFA/RL,SIG,PL,F/ALFI/SIGI,FI,IX,IUNT/BETA/FLUJO,IATOM/DELT
*A/A,C/GAMMA/T,TPCA,PF/SITA/ABISO/DIVO/PUR,APR,OPTIMO,PREC/ETA/TPDY
*/AFO/AB/ASI/N5,N6,N7,N8/CANA/KOP,CONO,PRECS,PRESI
    COMMON/ECON/IB,JB,IS,IC,IP
    COMMON/COR/M(10,10)
    LOGICAL RS,N5,N6,N7,N8
28 READ(5,1) RS,TC
    1 FORMAT(L1,13A6)
    WRITE(6,3) TC
3 FORMAT(1H1,//////////,53X,"EFIGIE",/,53X,6("*"),////////,15X,13A6
*)
    IF(RS) GO TO 22
    READ(5,5) N1,N2,N5,N6,N7,N8
5 FORMAT(2I3,4(1X,L1))
    READ(5,2) KO,TC1
2 FORMAT(12,13A6)
    READ(5,2) IRP,TC2
    READ(5,2) IN,TC3
    WRITE(6,4) TC1,TC2,TC3
4 FORMAT(///,15X,13A6)
    READ(5,29) IB,JB,IS,IC,IP
29 FORMAT(5I2)
    IF(N5) GO TO 6
    READ(5,43), KS
43 FORMAT(2X,12)
    READ(5,8) (T(K),IUNT(K),K=1,KS)
8 FORMAT(10(F7.3,A1))
6 IF(N6) GO TO 7
    DO 9 I=1,N1
    DO 9 J=1,N2
    READ(5,10) M(I,J),IATOM(I,J),PL(I,J),IX(I,J),SIGI(I,J),FI(I,J),AB(
*I,J)
10 FORMAT(12,A6,2X,E10.3,2X,A1,2X,2E10.3,2X,F4.2)
9 CONTINUE
7 IF(N7) GO TO 11
    READ(5,12) FLUJO,PRESI,PRECS
12 FORMAT(E7.1,2F5.0)
11 IJT=N1*N2
    IF(N8) GO TO 36
    IF(IRP.EQ.0) GO TO 36
    IF(IRP.LE.N2) GO TO 16
    DO 18 J5=1,IJT
18 READ(5,19) ABISO(J5)
    WRITE(6,19) ABISO(J5)
    GO TO 36
16 READ(5,44) JS
44 FORMAT(2X,12)
    READ(5,19) (ABISO(J5),J5=1,JS)

```



```

19 FORMAT(10F8.4)
36 J5=1
15 CALL SUBR(L,I,J,IRP,J5,IJT,N1,N2,IV,KS)
   IF(IV.EQ.0) GO TO 22
   DO 20 K=1,KS
   PF(K)=0.
   DO 20 I=1,N1
   DO 20 J=1,N2
   TPCA(K,I,J)=0.
20 TPDY(K,I,J)=0.
   DO 23 K=1,KS
   DO 24 I=1,N1
   DO 24 J=1,N2
   IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 24
   L=1
   AC=RL(1,1)*T(K)
   IF(AC.LE.88) TPCA(K,I,J)=100*A(L,I,J)*EXP(-AC)
   IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.1)) GO TO 40
   DO 25 N3=1,N1
   DO 25 N4=1,N2
   IF((N3.EQ.1).AND.(N4.EQ.1)) GO TO 25
   L=L+1
   AC=RL(N3,N4)*T(K)
   IF(AC.LE.88) TPCA(K,I,J)=TPCA(K,I,J)-100*A(L,I,J)*EXP(-AC)
25 CONTINUE
40 IF(TPCA(K,I,J).LT.0) TPCA(K,I,J)=0.
24 CONTINUE
   SUM=0.
   DO 21 J=1,N2
21 SUM=SUM+TPCA(K,IS,J)
   PUR(K)=TPCA(K,IS,IC)*100/SUM
   APR(K)=100*TPCA(K,IS,IC)
   Z=100
   IF((IB.EQ.1).AND.(JB.NE.1)) Z=Z*ABISO(J5)
   IF(IB.EQ.1) GO TO 23
   IH=N2*(IB-1)+JB
   Z=Z*ABISO(IH)
23 APR(K)=APR(K)/(Z-TPCA(K,IB,JB))
   DO 30 K=1,KS
   L=1
   PFI=C(L)*100/RL(1,1)
   AC=RL(1,1)*T(K)
   IF(AC.LE.88) PFI=PFI*(1-EXP(-AC))
   PF(K)=PFI
   DO 30 I=1,N1
   DO 30 J=1,N2
   IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.1)) GO TO 30
   IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 30
   L=(I-1)*N2+J
   PFI=C(L)*100/RL(I,J)
   AC=RL(I,J)*T(K)
   IF(AC.LE.88) PFI=PFI*(1-EXP(-AC))
   PF(K)=PF(K)-PFI
30 CONTINUE

```

```

CALL OPTO(K,IRP,J5,N2,KS,IJT)
CONO =0.
DO 26 K=1,KS
26 CONO=AMAX1(CONO,OPTIMO(K))
DO 27 K=1,KS
DIF=(CONO-OPTIMO(K))/CONO
IF(DIF.LT.(1.E-04)) KOP=K
27 CONTINUE
IF(KO.NE.0) CALL DECAY(1,J,N1,N2,KS)
IF(IN.LE.3) CALL TABLAR(1,J,K,J5,IRP,KO,IJT,N1,N2,KS)
IF((IRP.EQ.0).OR.(IRP.GT.N2).OR.(J5.EQ.JS)) GO TO 28
J5=J5+1
GO TO 15
22 STOP
END

```

SUBROUTINE SUBR

```

SUBROUTINE SUBR(L,I,J,IRP,J5,IJT,N1,N2,IV,KS)
LOGICAL N5,N6,N7,N8
DIMENSION RL(10,10),PL(10,10),SIGI(10,10),SIG(10,10),FI(10,10),
*F(10,10),IX(10,10),IUNT(36),A(100,10,10),C(100),ABISO(100),IATOM(1
*0,10),IRINA(5),UT(5),T(36)
COMMON/ALFA/RL,SIG,PL,F/ALFI/SIGI,FI,IX,IUNT/BETA/FLUJO,IATOM/DELT
*A/A,C/SITA/ABISO/DELT1/UT,IRINA/GAMMA/T,RESTO(3636)/AFO/AB(10,10)/
*ASI/N5,N6,N7,N8
COMMON/COR/M(10,10)
DATA/IRINA(1),IRINA(2),IRINA(3),IRINA(4),IRINA(5)/IHS,IHM,IHH,IHD,
*IHV/
IF(J5.GT.1) GO TO 42
UT(1)=1.
UT(2)=60.
UT(3)=3600.
UT(4)=24.0*UT(3)
UT(5)=365.0*UT(4)
IV=0
IF(N5) GO TO 40
DO 112 K=1,KS
DO 113 L=1,5
IF(IUNT(K)-IRINA(L)) 113,112,113
113 CONTINUE
WRITE(6,114) IUNT(K),K
114 FORMAT(/,12X,A1," ES UNA UNIDAD IMPROPIA,DEBE SER S,M,H,D,Y. EN
*EL DATO NUMERO ",12," DE TIEMPOS")
IV=IV+1
GO TO 150
112 T(K)=T(K)*UT(L)
40 IF(N6) GO TO 41
DO 116 I=1,N1
DO 116 J=1,N2
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 116

```

```

      DO 118 L=1,5
      IF(IX(I,J)-IRINA(L)) 118,117,118
118 CONTINUE
      WRITE(6,121) IX(I,J),IATOM(I,J)
121 FORMAT(//,12X,A1," ES UNA UNIDAD IMPROPIA, DEBE SER  S,M,H,D,Y. EN
      * EL ISOTOPO ",A6)
      IV=IV+1
      GO TO 150
117 PL(I,J)=ALOG(2)/(PL(I,J)*UT(L))
116 CONTINUE
      41 IF(N6.AND.N7) GO TO 42
      DO 122 I=1,N1
      DO 122 J=1,N2
      IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 122
      SIG(I,J)=SIGI(I,J)*FLUJO
      F(I,J)=FI(I,J)*FLUJO
      RL(I,J)=PL(I,J)+F(I,J)+SIG(I,J)
122 CONTINUE
      42 DO 123 L=1,IJT
      C(L)=0.
      DO 123 I=1,N1
      DO 123 J=1,N2
123 A(L,I,J)=0.
      DO 124 I=1,N1
      DO 124 J=1,N2
      IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 124
      L=1
      IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.1)) GO TO 143
      IH=N2*(I-1)+J
      DO 125 N3=1,N1
      DO 125 N4=1,N2
      IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 151
      IF(I.GE.2) A(L,I,J)=A(L,I,J)+FUN2(L,I,J)/(RL(I,J)-RL(N3,N4))
151 IF(M(I,J-1).EQ.1) GO TO 152
      IF(J.GT.1) A(L,I,J)=A(L,I,J)+FUN1(L,I,J)/(RL(I,J)-RL(N3,N4))
152 L=L+1
      IF(L.EQ.IH) GO TO 146
125 CONTINUE
146 CALL SUBRI(L,I,J,IRP,J5,IJT,N2,IH)
      GO TO 124
143 A(1,1,1)=1.
124 CONTINUE
      DO 129 L=1,IJT
      DO 129 I=1,N1
      DO 129 J=1,N2
129 C(L)=C(L)+A(L,I,J)*F(I,J)
150 RETURN
      END

```

SUBROUTINE SUBR1

```

SUBROUTINE SUBR1(L,I,J,IRP,J5,IJT,N2,IH)
DIMENSION A(100,10,10),ABISO(100)
COMMON/DELTA/A,C(100)/SITA/ABISO
IT=IH-1
A(L,I,J)=A(L,I,J)
IF(IH.EQ.2) GO TO 52
DO 50 LI=2,IT
50 A(L,I,J)=A(L,I,J)-A(LI,I,J)
52 IF(IRP.EQ.0) GO TO 51
IF(IRP.LE.N2) GO TO 40
A(L,I,J)=A(L,I,J)-ABISO(IH)
GO TO 51
40 IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.IRP)) A(L,I,J)=A(L,I,J)-ABISO(J5)
51 RETURN
END

```

FUNCTION FUN1

```

FUNCTION FUN1(L,I,J)
DIMENSION RL(10,10),A(100,10,10),SIG(10,10)
COMMON/ALFA/RL,SIG,RESTO(200)/DELTA/A,C(100)
FUN1=SIG(I,J-1)*A(L,I,J-1)
RETURN
END

```

FUNCTION FUN2

```

FUNCTION FUN2(L,I,J)
DIMENSION RL(10,10),PL(10,10),A(100,10,10)
COMMON/ALFA/RL,RESI(100),PL,RESO(100)/DELTA/A,C(100)
COMMON/AFO/AB(10,10)
FUN2=A(L,I-1,J)*PL(I-1,J)*AB(I-1,J)
RETURN
END

```

SUBROUTINE OPT0

```

SUBROUTINE OPT0(K,IRP,J5,N2,KS,IJT)
DIMENSION T(36),TPCA(36,10,10),ABISO(100),PUR(36),APR(36),OPTIMO(3
*6),PREC(36)
COMMON/GAMMA/T,TPCA,PF(36)/SITA/ABISO/DIVO/PUR,APR,OPTIMO,PREC/CAN
*A/KOP,CONO,PRECS,PRESI/ECON/IB,JB,IS,IC,IP

```

```

ITS=3600.*24.*7.
DO 223 K=1,KS
IK=IFIX(T(K)/ITS)
REOP=T(K)/ITS-1K
PREC(K)=PRESI
IF(REOP.GT.0.5) IK=IK+1
IF(IK.GT.1) PREC(K)=PREC(K)+(IK-1)*PRECS
OPTIMO(K)=TPCA(K,IS,IC)*APR(K)/PREC(K)
IF(IP.EQ.1) OPTIMO(K)=OPTIMO(K)*PUR(K)
IF(IRP.EQ.0) GO TO 223
IF(IRP.GT.N2) GO TO 222
OPTIMO(K)=OPTIMO(K)/(1+ABISO(J5))
GO TO 223
222 H=1.
DO 224 JA=1,IJT
224 H=H+ABISO(JA)
OPTIMO(K)=OPTIMO(K)/H
223 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINE DECAY

```

SUBROUTINE DECAY(I,J,N1,N2,KS)
DIMENSION P(10,10),PL(10,10),T(36),TPCA(36,10,10),TPDY(36,10,10),
* AB(10,10)
COMMON/ALFA/R(200),PL,FF(100)/GAMMA/T,TPCA,PF(36)/ETA/TPDY/AFO/AB/
*CANA/KOP,RS(3)/BETA/FLUJO,IATOM(10,10)
COMMON/COR/M(10,10)
DO 450 KD=1,KS
DO 450 J=1,N2
DO 420 I=1,N1
DO 420 N=1,I
420 P(N,I)=0.
DO 400 I=1,N1
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 400
AC=PL(I,J)*T(KD)
IF(AC.LE.88) P(I,I)=EXP(-AC)
400 CONTINUE
DO 402 I=2,N1
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 402
DO 422 N=2,I
NN=N-1
NO=I-N+1
IO=I-1
422 P(N,I)=(P(NN,IO)-P(NN,I))/(PL(I,J)-PL(NO,J))
402 CONTINUE
DO 412 I=1,N1
L=I-1
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 412

```

```

TPDY(KD,I,J)=TPCA(KOH,J)*P(I,I)
IF(I.EQ.1) GO TO 412
DO 410 N=2,I
NN=I-N+1
TER=TPCA(KOP,NN,J)*P(N,I)
DO 413 LO=NN,L
413 TER=TER*PL(LO,J)*AB(LO,J)
410 TPDY(KD,I,J)=TPDY(KD,I,J)+TER
412 IF(TPDY(KD,I,J).LT.0) TPDY(KD,I,J)=0.
450 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINE TABLAR

```

SUBROUTINE TABLAR(I,J,K,J5,IRP,KO,IJT,N1,N2,KS)
LOGICAL N5,N6,N7,N8
DIMENSION RL(10,10),SIG(10,10),PL(10,10),F(10,10),IATOM(10,10),A(
*100,10,10),C(100),T(36),TPCA(36,10,10),PF(36),ABISO(100),PUR(36),
*APR(36),OPTIMO(36),PREC(36),TPDY(36,10,10),FI(10,10),AB(10,10)
COMMON/ALFA/RL,SIG,PL,F/BETA/FLUJO,IATOM/DELTA/A,C/GAMMA/T,TPCA,PF
*/SITA/ABISO/DIVO/PUR,APR,OPTIMO,PREC/ETA/TPDY/ASI/N5,N6,N7,N8/CANA
*/KOP,CONO,PRECS,PRESI/ALFI/SIGI(10,10),FI,V(136)/AFO/AB
COMMON/ECON/IB,JB,IS,IC,IP
COMMON/COR/M(10,10)
IF(J5.GT.1) GO TO 300
IF(N6.AND.N7) GO TO 300
N=0
DO 303 I=1,N1
DO 303 J=1,N2
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 303
IF(N.GT.0) GO TO 304
WRITE(6,301) FLUJO
WRITE(6,302)
WRITE(6,362)
304 N=N+1
WRITE(6,305) IATOM(I,J),SIGI(I,J),FI(I,J),PL(I,J),SIG(I,J),F(I,J)
*,RL(I,J),AB(I,J)
IF(N.EQ.50) N=0
303 CONTINUE
300 N=0
KI=1
320 KF=KI+9
325 IF(N.GT.15) N=0
DO 321 I=1,N1
DO 321 J=1,N2
IF(M(I,J).EQ.1) GO TO 321
IF(N.EQ.0) GO TO 371
IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.1)) GO TO 345
GO TO 323

```

```

371 WRITE(6,313) IATOM(1,1)
    WRITE(6,363) IATOM(1B,JB),IATOM(1S,1C)
    IF((IRP.EQ.0).OR.(IRP.GT.N2)) GO TO 322
    WRITE(6,318) IATOM(1,IRP),IATOM(1,1),ABISO(J5)
322 IF(IRP.EQ.0) WRITE(6,331)
    IF(IRP.GT.N2) WRITE(6,332)
    WRITE(6,314) FLUJO
345 WRITE(6,340) (T(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,361)
323 WRITE(6,317) IATOM(1,J),(TPCA(K,1,J),K=KI,KF)
    N=N+1
    IF(N.EQ.50) N=0
321 CONTINUE
    WRITE(6,344) (PF(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,330) (PUR(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,341) (APR(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,342) (OPTIMO(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,343) (PREC(K),K=KI,KF)
    IF(KF.EQ.KS) GO TO 342
    KI=KF+1
    IF((KI+9).LE.KS) GO TO 320
    KF=KS
    GO TO 325
324 WRITE(6,326) CONO,T(KOP),KOP
    IF(KO.EQ.0) GO TO 400
    KI=1
    N=0
335 KF=KI+9
336 IF(N.GT.15) N=0
    DO 337 I=1,N1
    DO 337 J=1,N2
    IF(M(1,J).EQ.1) GO TO 337
    IF(N.EQ.0) GO TO 380
    IF((I.EQ.1).AND.(J.EQ.1)) GO TO 346
    GO TO 350
380 WRITE(6,338) IATOM(1,1),T(KOP)
346 WRITE(6,340) (T(K),K=KI,KF)
    WRITE(6,361)
350 WRITE(6,317) IATOM(1,J),(TPDY(K,1,J),K=KI,KF)
    N=N+1
    IF(N.EQ.50) N=0
337 CONTINUE
    IF(KF.EQ.KS) GO TO 400
    KI=KF+1
    IF((KI+9).LE.KS) GO TO 335
    KF=KS
    GO TO 336
301 FORMAT(1H1,10X,"CONSTANTES NUCLEARES DE LOS ISOTOPOS ESTUDIADOS P
    *ARA EL FLUJO DE ",E7.3," N.CM-2.SEG-1")
302 FORMAT(/, 19X,2(3X,"SEC.EF."),4(3X,"CONSTANTE"),2X,"DESINT.",/,11
    *X,"ISOTOPO",4X,"CAPTURA",3X,"FISION",4X,"DECAY(S-1)",2X,"CAPT(S-1)
    *",3X,"FIS.(S-1)",3X,"TOTAL(S-1)",2X,"BETA")

```

```

305 FORMAT(11X,A6,1X,2E11.4,4E12.4,3X,F4.2)
313 FORMAT(1H1,10X,"NUMERO DE ATOMOS OBTENIDOS POR CADA 100 DE ",A6,"
      Y*IRRADIADOS DURANTE LOS TIEMPOS DADOS")
314 FORMAT(40X,"FLUJO DE ",E7.3," N.CM-2.SEG-1",/)
317 FORMAT(2X,A6,2X,10E10.4)
318 FORMAT(25X,"CASO DE LA ABUNDANCIA DE ",A6," EN ",A6," DEL ",F8.4,"
      * POR UNO")
326 FORMAT(/," EL PARAMETRO DE OPTIMIZACION MAXIMO ES ",E10.4," PARA I
      *RRADIACIONES DE ",E10.4," SEG. CORRESPONDIENTE AL TIEMPO NO ",I2)
330 FORMAT(2X,"PUREZA",2X,10F10.4)
331 FORMAT(35X,"EN EL BLANCO SOLO EXISTE EL NUCLIDO INICIAL")
332 FORMAT( 5X,"SE CONSIDERA QUE EN EL BLANCO IRRADIADO EXISTEN, O PUE
      *DEN EXISTIR, TODOS LOS ISOTOPOS ESTUDIADOS")
338 FORMAT(1H1,2X,"NUMERO DE ATOMOS OBTENIDOS POR CADA 100 DE ",A6," I
      *RRADIADOS UN TIEMPO ",E10.4," SEG Y LOS TIEMPOS DE DECAY DADOS",/)
340 FORMAT(/,10X,10(1X,"TIEMPO(S)"),/,1X,"ISOTOPO",10E10.4)
341 FORMAT(2X,"APROV.",2X,10F10.4)
342 FORMAT(1X,"PMTR.OPT",1X,10E10.4)
343 FORMAT(1X,"COSTE($)",1X,10E10.4)
344 FORMAT( 2X,"PR.FIS.",1X,10E10.4)
361 FORMAT(1X,111("*"))
362 FORMAT(10X,86("*"))
363 FORMAT(11X,"EL ISOTOPO BASE DE LA IRRADIACION ES EL ",A6," Y EL QU
      *E DESEA PRODUCIRSE ES EL ",A6)
400 RETURN
      END

```